

**Titre:** Fabrication et caractérisation des contacts électriques de modules à effet peltier faits à base de matériaux thermoélectriques (Bi, Sb)b2s (Te, Se)b3s  
**Title:**

**Auteur:** Frédéric Roy  
**Author:**

**Date:** 2008

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Roy, F. (2008). Fabrication et caractérisation des contacts électriques de modules à effet peltier faits à base de matériaux thermoélectriques (Bi, Sb)b2s (Te, Se)b3s  
**Citation:** [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.  
<https://publications.polymtl.ca/8365/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:**  
PolyPublie URL: <https://publications.polymtl.ca/8365/>

**Directeurs de  
recherche:**  
Advisors:

**Programme:** Non spécifié  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

FABRICATION ET CARACTÉRISATION  
DES CONTACTS ÉLECTRIQUES DE MODULES À EFFET PELTIER  
FAITS À BASE DE MATÉRIAUX THERMOÉLECTRIQUES  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$

FRÉDÉRIC ROY  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLOME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

AVRIL 2008



Library and  
Archives Canada

Bibliothèque et  
Archives Canada

Published Heritage  
Branch

Direction du  
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file   Votre référence*  
*ISBN: 978-0-494-46078-8*  
*Our file   Notre référence*  
*ISBN: 978-0-494-46078-8*

**NOTICE:**

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

**AVIS:**

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

FABRICATION ET CARACTÉRISATION  
DES CONTACTS ÉLECTRIQUES DE MODULES À EFFET PELTIER  
FAITS À BASE DE MATÉRIAUX THERMOÉLECTRIQUES  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$

présenté par: ROY Frédéric

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. TEYSSÉDOU Alberto J., Ph.D., président

M. TURENNE Sylvain, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. MASUT Remo A., Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. SAVADOGO Oumarou, D. d'État, membre

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier toute l'équipe qui m'a supervisé au cours de ma maîtrise. L'expérience a été des plus enrichissantes et ce, grâce en grande partie à l'encadrement apporté par ces gens dont j'ai une très grande estime. Leur expertise diversifiée m'a permis de réaliser mon projet en ayant accès à des sources d'informations pointues et accessibles.

Le travail quotidien avec Dimitri Vasilevskiy s'est déroulé sans anicroche. J'ai pu développer mes connaissances de façon efficace grâce à ses commentaires, ses suggestions et son appui dans la réalisation de diverses tâches. Le projet ayant été bien préparé et planifié, il a été possible d'avancer rapidement dans les recherches en ayant déjà en partant une idée globale de chaque étape à développer.

Les discussions réalisées avec mon directeur de recherche, Sylvain Turenne, m'ont permis d'éclaircir divers points très variés; que ce soit pour vérifier des idées de modèle théorique ou pour demander conseils sur différentes méthodes de faire. Étant un excellent pédagogue et ayant à cœur le développement des étudiants, chaque conseil a été écouté avec attention.

L'opinion de mon codirecteur, Remo Masut, a été utile lors de prises de décision. J'ai essayé de profiter le plus possible de son expérience qu'il sait bien transmettre. Malgré son horaire très chargé, j'ai toujours eu l'occasion de le consulter dans les périodes où j'avais certains doutes. Il complétait ainsi une excellente équipe d'encadrement.

Le travail en collaboration avec d'autres étudiants ou d'autres membres du groupe de recherche m'ont également permis d'apprendre par leur expérience et leur méthode de faire. Le travail en leur compagnie a toujours été agréable. En début de projet, la formation fournie par Pascal Fréchette m'a permis d'apprendre la procédure de fabrication des tiges de matériaux thermoélectriques. Par la suite, Élisabeth Renaud m'a offert une aide précieuse lors de ces projets réalisés avec le groupe. En travaillant en équipe, il a été possible de préparer une très grande quantité d'échantillons afin de développer le procédé de plaquage et de réaliser de nombreux essais de traction. J'ai également profité du passage de Roger Pelletier dans le groupe pour discuter des différents points pouvant affecter les mesures des propriétés mécaniques.

Le soutien technique fourni par l'équipe du département de génie des matériaux a également été d'un grand support. Je tiens à remercier Carole Massicotte pour son aide pour dénicher toutes les petites choses dont j'ai eu besoin au courant de ma maîtrise. Éric Duchesne a également fait un travail extraordinaire lors de la prise d'images au microscope électronique à balayage. Toutes les images obtenues à partir d'électrons secondaires ou rétrodiffusés incluses dans ce mémoire sont le fruit de son travail. De son côté, Josée Laviolette m'a apporté le support nécessaire pour obtenir de bonnes photographies autant au microscope optique qu'au binoculaire.

En terminant, je tiens à souligner que ces recherches n'auraient été possibles sans le soutien financier du « Conseil de Recherche en Science Naturelle et Génie » (CRSNG) dans le cadre d'un projet stratégique. De plus, l'intérêt porté par la compagnie « 5N plus » envers les alliages  $V_2VI_3$  a permis de développer les recherches jusqu'à ce qu'il en soit aujourd'hui.

## RÉSUMÉ

Les matériaux thermoélectriques  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  fabriqués à l'École Polytechnique de Montréal par mécanosynthèse et extrusion ont des propriétés mécaniques avantageuses ainsi que des propriétés thermoélectriques comparables aux meilleures à ce jour. Leur fragilité face aux chocs thermiques peut cependant causer des complications lors de la fabrication de modules thermoélectriques. L'objectif du présent projet de maîtrise est de développer un procédé de fabrication de contacts électriques n'affectant pas négativement les propriétés mécaniques et thermoélectriques des modules. Les étapes de préparation de surface, de déposition d'une barrière de diffusion et de métallisation ont été élaborées afin d'obtenir les pattes des modules qui pourront être brasées ultérieurement à un circuit électrique défini sur des plaques en céramique.

Une série de bains à base de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  est utilisée afin d'éliminer la couche superficielle affectée mécaniquement générée lors de la coupe en rondelle des tiges extrudées. Avec ce procédé, la rupture des pattes lors d'essais de traction se produit à l'intérieur du matériau thermoélectrique démontrant que l'attaque chimique permet l'obtention d'une adhérence de contact ne limitant pas la résistance mécanique des pattes.

Une couche de nickel plaqué autocatalytiquement sert de barrière de diffusion entre l'alliage de brasage et le matériau thermoélectrique. Une couche minimale d'environ  $2\text{ }\mu\text{m}$  est nécessaire afin de prévenir la diffusion de l'étain dans le matériau thermoélectrique lors de l'étape de trempe dans l'alliage de brasage. Les résistances mécaniques maximales sont obtenues pour des épaisseurs de nickel de  $2\text{ }\mu\text{m}$  à  $4\text{ }\mu\text{m}$  avec le matériau thermoélectrique de type N et de  $2,5\text{ }\mu\text{m}$  à  $5\text{ }\mu\text{m}$  avec le type P. Pour des épaisseurs plus grandes, la différence entre les coefficients de dilatation thermique entre la couche de nickel et le matériau thermoélectrique induit des contraintes résiduelles à l'interface réduisant la résistance mécanique des pattes.

La formation d'une couche excessive d'intermétallique Ni-Te lors d'un traitement thermique à  $300^\circ\text{C}$  de la couche de nickel ou lors d'une trempe prolongée cause la perte d'adhérence à l'interface entre la couche de nickel et le matériau thermoélectrique. Afin d'obtenir un bon mouillage de surface sans affecter les propriétés mécaniques des pattes, la trempe dans un bain d'alliage de brasage (95%Sn-5%Sb ou 63%Sn-37%Pb) est réalisée à  $325^\circ\text{C}$  durant 15 s. Un

préchauffage préalable dans une huile est nécessaire afin d'éviter la fissuration des rondelles de type N ou la délamination de la couche de nickel avec le type P.

La mesure de la résistance électrique avec la méthode Harman pour des pattes de différentes longueurs a permis de déterminer la résistance électrique de contact. Des valeurs inférieures à  $10^{-9} \Omega \cdot m^2$  obtenues avec les types N et P démontrent la qualité des contacts fabriqués avec le procédé élaboré.

L'obtention de résistances mécaniques en traction de plus de 40 MPa pour les pattes de type N et de près de 25 MPa pour le type P montre l'excellente qualité des matériaux à base de tellure de bismuth produit à l'École Polytechnique de Montréal. L'utilisation du procédé de fabrication des contacts développé durant ce projet de recherche de maîtrise permet d'obtenir une adhérence ne limitant pas la résistance mécanique des pattes et permet de réduire au minimum l'impact négatif des contacts sur l'efficacité des modules thermoélectriques.



## ABSTRACT

The  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  thermoelectric alloys made at the École Polytechnique of Montréal by mechanical alloying followed by hot extrusion have excellent mechanical properties and near “state-of-art” thermoelectric properties. Their brittleness under thermal shock can cause complications during the fabrication of thermoelectric modules. The goal of this master research project is to develop a fabrication process to obtain electrical contacts without negative effects on the mechanical and thermoelectrical properties. The process to manufacture thermoelectric modules includes surface preparation, deposition of a diffusion barrier and metallisation with a solder alloy. Those steps have to be elaborated before soldering N-type and P-type legs onto an electric circuit defined on ceramic plates.

Sawing the thermoelectric material leaves a mechanically affected layer that limits the legs strength. Chemical baths made of  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , and  $\text{H}_2\text{O}$  were developed to eliminate this surface layer. The chemical attack used to etch a layer of around  $30\text{ }\mu\text{m}$  enables to obtain bulk fracture rather than near interface fracture under tensile test. With this surface preparation, the contact adherence does not limit the strength of the module legs.

Electroless nickel plating is used to form a diffusion barrier. A minimal thickness of  $2\text{ }\mu\text{m}$  is necessary to prevent the diffusion of tin inside the thermoelectric material when dipped into the solder alloy. Maximal mechanical resistances are obtained for nickel thickness between  $2\text{ }\mu\text{m}$  and  $4\text{ }\mu\text{m}$  for N-type material, and between  $2.5\text{ }\mu\text{m}$  and  $5\text{ }\mu\text{m}$  for P-type material. For thicker layers, the difference between the coefficients of thermal expansion of the nickel layer and the thermoelectric material induces stresses at the interface that reduce the mechanical resistance of the legs.

The formation of excessive thickness of Ni-Te intermetallic compound during Ni thermal treatment or during extended exposure to melted solder alloy causes loss of adherence of the nickel layer to the thermoelectric material. To obtain a good wettability without affecting the mechanical properties of the legs, the thermoelectric material covered by a Ni layer is dipped during 15 sec in a solder bath (95%Sn-5%Sb or 63%Sn-37%Pb) at  $325^\circ\text{C}$ . A prior preheating in oil is necessary to avoid cracking of the N-type thermoelectric material or delamination of the Ni layer on the P-type alloy.

The measurement of the electrical resistance of different leg lengths allowed the determination of the electrical contact resistance. Values below  $10^{-9} \Omega \cdot \text{m}^2$  for both N-type and P-type alloys show the quality of the electrical contacts.

Mechanical resistances of 40 MPa for N-type legs and 25 MPa for P-type legs are measured by tensile test for thermoelectric materials extruded at the École Polytechnique of Montréal. The contact fabrication process developed during this research project does not limit the mechanical resistance of the legs and generates the minimal negative effect on the overall efficiency of the thermoelectric modules.

**TABLE DES MATIÈRES**

Remerciements .....	IV
Résumé .....	VI
Abstract .....	VIII
Table des matières .....	X
Liste des tableaux .....	XIII
Liste des figures .....	XIV
Liste des sigles et abréviations .....	XXI
Chapitre 1 Introduction.....	1
Chapitre 2 Revue de littérature .....	4
2.1 Matériaux thermoélectriques .....	6
2.1.1 Alliages $V_2VI_3$ .....	6
2.1.2 Méthodes de fabrication .....	8
2.1.3 Propriétés des tiges obtenues par extrusion .....	10
2.1.4 Fragilité face au choc thermique .....	13
2.2 Coupe et traitement mécanique de surface .....	17
2.2.1 Coupe.....	17
2.2.2 Couche affectée mécaniquement .....	18
2.2.3 Traitement mécanique de surface .....	19
2.3 Traitement chimique de surface .....	19
2.3.1 Contamination et oxyde de surface .....	21
2.3.2 Attaque chimique.....	22
2.3.3 Bain à ultrasons .....	26

2.4	Barrière de diffusion.....	26
2.4.1	Couche de nickel utilisée comme barrière de diffusion.....	27
2.4.2	Plaquage de couches de nickel .....	29
2.4.3	Propriétés des couches de nickel .....	33
2.4.4	Traitement thermique de la couche de nickel.....	36
2.5	Mouillage de la surface.....	38
2.5.1	Techniques de recouvrement de la surface par un alliage de brasage .....	39
2.5.2	Paramètres influençant la qualité du mouillage.....	39
2.5.3	Phénomènes d'interdiffusion.....	42
2.5.4	Formation de composés intermétalliques .....	44
2.6	Caractérisation des propriétés mécaniques.....	45
2.6.1	Essais de flexion et de traction .....	45
2.6.2	Mécanisme de rupture .....	47
2.6.3	Valeurs de résistance mécanique.....	49
2.7	Caractérisation des propriétés électriques .....	49
2.7.1	Figure de mérite.....	50
2.7.2	Résistance électrique de contact.....	50
2.7.3	Effet des contacts sur la figure de mérite effective.....	51
Chapitre 3	Travail expérimental .....	53
3.1	Fabrication des matériaux thermoélectriques .....	53
3.2	Coupe et traitement mécanique de surface .....	54
3.3	Traitement chimique de surface .....	55
3.4	Barrière de diffusion.....	58
3.5	Mouillage de la surface.....	61
3.6	Caractérisation de surface.....	63
3.7	Caractérisation des propriétés mécaniques.....	65
3.8	Caractérisation des propriétés électriques .....	67

---

Chapitre 4	Résultats expérimentaux et discussion .....	70
4.1	Matériaux thermoélectriques .....	71
4.2	Coupe et traitement de surface .....	73
4.2.1	Coupe.....	73
4.2.2	Sablage .....	74
4.2.3	Attaque chimique.....	78
4.3	Barrière de diffusion.....	84
4.3.1	Type de plaquage.....	85
4.3.2	Épaisseur de la couche plaquée .....	88
4.3.3	Traitement thermique de la couche de nickel.....	92
4.4	Mouillage de la surface.....	95
4.4.1	Type d'alliage de brasage.....	95
4.4.2	Préchauffage lors du mouillage .....	97
4.4.3	Temps laissé dans l'alliage de brasage .....	101
4.5	Effet de la longueur des pattes.....	104
4.5.1	Impact sur le procédé de fabrication.....	104
4.5.2	Propriétés électriques.....	107
4.6	Type de matériau (P vs N).....	109
4.6.1	Traitement de surface .....	111
4.6.2	Barrière de diffusion.....	114
4.6.3	Mouillage de la surface .....	116
4.6.4	Propriétés électriques et thermoélectriques .....	118
Chapitre 5	Conclusion .....	120
Références	.....	123

**LISTE DES TABLEAUX**

Tableau 2.1:	Propriétés électriques et thermoélectriques pour des alliages à base de tellure de bismuth de type N [VAS 2002A]. .....	11
Tableau 2.2:	Épaisseur de la couche affectée mécaniquement en fonction du traitement mécanique de surface [SAM 1967]. .....	20
Tableau 4.1:	Résistances mécaniques en traction pour différentes tiges extrudées de type N. ....	72
Tableau 4.2:	Influence de l'épaisseur de la couche affectée mécaniquement sur la résistance mécanique lors des essais de traction d'échantillons de type N.....	77
Tableau 4.3:	Taux d'attaque des solutions utilisés avec un échantillon de type N.....	79
Tableau 4.4:	Résistance à la traction d'échantillon de type N en fonction du type de plaquage. ....	88
Tableau 4.5:	Procédé de fabrication de rondelles provenant de différentes tiges de type P.	111

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1:	Schéma d'un module thermoélectrique et des contraintes induites lors de son fonctionnement.....	3
Figure 2.1:	Schéma (a) de l'effet Seebeck et (b) de l'effet Peltier.....	4
Figure 2.2:	Schéma du procédé de fabrication des contacts électriques incluant : (a) la coupe des rondelles, (b) le traitement de surface, (c) la déposition de la barrière de diffusion et (d) la métallisation. L'étape (e) présente le module à obtenir après la découpe des pattes et le brasage au circuit électrique défini sur les plaques en céramique. ....	5
Figure 2.3:	Structure cristalline du tellure de bismuth [BAN 1999].....	7
Figure 2.4:	Variation (a) du module de Young et (b) de la figure de mérite en fonction du pourcentage volumique de porosité [VAS 2007A]. ....	10
Figure 2.5:	Distribution radiale des facteurs de texture $f_d$ et $f_p$ pour des matériaux de type N [VAS 2002A].....	11
Figure 2.6:	Valeurs expérimentales du facteur de texture $f_p$ et du rapport des résistances mécaniques en flexion $\sigma_{axiale}/\sigma_{radiale}$ en fonction de la position à l'intérieur des tiges extrudés [VAS 2002A]. ....	12
Figure 2.7:	Orientation des barres ayant subi les tests en flexion 3 points : (a) parallèle et (b) dans le plan perpendiculaire à l'axe d'extrusion.....	13
Figure 2.8:	Images MEB (électrons secondaires) de surfaces de rupture après une flexion 3 points (a) parallèle à l'axe d'extrusion et (b) dans le plan perpendiculaire à l'axe d'extrusion [VAS 2006]. ....	13

---

Figure 2.9:	Évolution de la température dans le temps à trois différentes positions à l'intérieur d'une rondelle de type P de 5 mm d'épaisseur : au centre de la rondelle, au point centrale en surface et à mi-épaisseur en surface [SIM 2003]. ....	15
Figure 2.10:	Température selon la position radiale 20 secondes après une trempe d'une rondelle de type P de 5 mm d'épaisseur passant de 150°C à 20°C [SIM 2003]. ....	15
Figure 2.11:	Contrainte radiale à la moitié du rayon en fonction du temps lors de la trempe de 150°C à 20°C : pour des points situés à la surface et à mi-épaisseur [SIM 2003]. ....	16
Figure 2.12:	Évolution dans le temps des contraintes radiales ( $\sigma_r$ ) et tangentielles ( $\sigma_{\theta\theta}$ ) à différentes positions le long du rayon (R) lors d'une trempe dans un alliage de brasage à environ 325°C [PEL 2007]. ....	16
Figure 2.13:	Épaisseur de la couche oxydée en fonction du temps passé dans une atmosphère à 24°C et à 30% d'humidité après un clivage perpendiculaire à l'axe c pour 5 séries d'échantillons ayant été oxydées (a) jusqu'à 3000 h et (b) jusqu'à 250 h [BAN 1999]. ....	21
Figure 2.14:	Surfaces exposées (a) après clivage et (b) après coupe. ....	22
Figure 2.15:	Taux d'attaque du GaP en fonction du temps entre la préparation de la solution d'eau régale concentrée et son utilisation pour l'attaque [CHA 2005]. ....	25
Figure 2.16:	Taux d'attaque du GaP en fonction de la concentration volumique de l'eau régale diluée avec de l'eau déionisée [CHA 2005]. ....	25
Figure 2.17:	Coefficient de diffusion du cuivre dans le tellurure de bismuth [CAR 1960]. .	27



Figure 2.18:	Courbe d'Arrhenius de la diffusion de différents éléments chimiques (Sn, Sb, Te) à l'intérieur du nickel : (a) diffusion volumique et (b) diffusion au joint de grain [NEU 1989]. ....	29
Figure 2.19:	Morphologie des couches de nickel plaquées autocatalytiquement sur un substrat de $Al_2O_3$ en utilisant des solutions ayant des pH de (a) 3,9, (b) 4,0, (c) 5,2 et (d) 6,0 [YOU 2001]. ....	32
Figure 2.20:	(a) Résistance électrique relative et (b) figure de mérite relative (Z) en fonction du temps d'exposition à 135°C pour des modules ayant des pattes recouvertes de différentes épaisseurs de nickel [SEM 2007]..	34
Figure 2.21:	Diagramme de phase Ni-P [ASM 2]. ....	35
Figure 2.22:	Coefficient de dilatation thermique en fonction de la concentration de phosphore dans la couche de nickel [ASM 5]. ....	36
Figure 2.23:	Distribution de la concentration des éléments chimiques à l'interface entre la barrière de diffusion et le matériau thermoélectrique (a) de type N [OSV 2001A] et (b) de type P [OSV 2001B]. ....	38
Figure 2.24:	Schéma du processus de mouillage indiquant les tensions de surface ( $\gamma$ ) en jeu et l'angle de contact résultant ( $\theta$ ). ....	40
Figure 2.25:	Variation de l'angle de contact entre une goutte de 63%Sn-37%Pb et une surface d'or en fonction du temps pour différentes températures [KAN 2005]. ....	41
Figure 2.26:	Variation de la vitesse du triple point de contact en fonction de l'angle de contact [KAN 2005]. ....	42
Figure 2.27:	Profile de la distribution de Sn et de Ni en comparaison avec le marqueur de W pour un échantillon Al/Ni-P/W brasé à 250°C durant 6 s [LEE 1994]. ....	43
Figure 2.28:	Diagramme de phase Ni-Sn [ASM 3]. ....	45

---

Figure 2.29:	Schéma d'éprouvettes (a) lors de l'essai de traction, (b) après une rupture à l'interface et (c) après une rupture volumique.....	46
Figure 2.30:	Image MEB (électrons secondaires) d'une surface de rupture après un essai de traction [VAS 2006]. ....	47
Figure 2.31:	Types de fissures formés à l'intérieur de l'empilement W/verre/Si-Ge [ROS 1995].....	48
Figure 2.32:	Coefficient de performance en fonction de la longueur du matériau thermoélectrique pour différents rapports « $n$ » [MIN 2000]. ....	52
Figure 3.1:	Montage utilisé pour plaquer les échantillons. ....	59
Figure 3.2:	Schéma de la procédure de mouillage : (1) Préchauffage (facultatif), (2) préchauffage supplémentaire (facultatif) et trempe, (3) sortie et refroidissement à l'air libre. ....	62
Figure 3.3:	Schéma du montage utilisé pour obtenir les éprouvettes de traction.....	65
Figure 3.4:	Schéma du montage permettant de réaliser les essais de traction.....	66
Figure 3.5:	Schéma de défauts d'éprouvettes : (a) décalage et (b) inclinaison. ....	67
Figure 3.6:	Schéma d'un montage Harman.....	68
Figure 3.7:	Différence de potentiel mesurée en fonction du temps [FRE 2005].....	69
Figure 4.1 :	Distribution des valeurs de résistance mécanique pour des essais de traction réalisés avec des échantillons de type N sablés avec des papiers abrasifs (a) de 115 $\mu\text{m}$ (120 grit) et (b) de 53 $\mu\text{m}$ (240 grit).....	75
Figure 4.2:	Image MEB (électrons secondaires) de la surface de rupture d'un échantillon (type N) sablé (sans attaque chimique) avec des grains ayant l'axe c (a) perpendiculaire et (b) parallèle à l'axe de traction.....	76

- Figure 4.3: Images MEB (électrons secondaires) de surface d'échantillon de type N après différentes attaques chimiques : (a)  $1\text{HCl}:3\text{HNO}_3$ ;  
(b)  $1\text{HCl}:3\text{HNO}_3$ ,  $1\text{HCl}:1\text{HNO}_3$ ,  $3\text{HCl}:1\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ;  
(c)  $1\text{HCl}:3\text{HNO}_3$ ,  $1\text{HCl}:1\text{HNO}_3$ ,  $3\text{HCl}:1\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  
(d)  $1\text{HCl}:3\text{HNO}_3$ ,  $1\text{HCl}:1\text{HNO}_3$ ,  $3\text{HCl}:1\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . 81
- Figure 4.4 : Distribution des valeurs de résistance mécanique pour des essais de traction réalisés avec des échantillons de type N ayant subi (a) une attaque chimique et (b) une procédure standardisée. .... 82
- Figure 4.5: Image MEB (électrons secondaires) de la surface de rupture d'un échantillon de type N ayant subi une attaque chimique dont les fissures se sont propagées (a) parallèlement à l'axe c et (b) le long du plan de clivage..... 83
- Figure 4.6: Image MEB (électrons secondaires) du fini de surface d'une couche nickel plaquée autocatalytiquement d'environ  $2\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur. .... 86
- Figure 4.7: Images MEB (électrons rétrodiffusés) transversales après mouillage d'échantillons de type N ayant une couche de nickel  
(a) de  $1,2\text{ }\mu\text{m}$  plaquée électrolytiquement,  
(b) de  $1,2\text{ }\mu\text{m}$  plaquée autocatalytiquement et  
(c) de  $6,4\text{ }\mu\text{m}$  plaquée autocatalytiquement. .... 87
- Figure 4.8: Résistance mécanique en traction en fonction de l'épaisseur de la couche de nickel pour des échantillons de type N ayant subi un mouillage à l'aide d'un fer à souder (o) ou par trempe (x). .... 90
- Figure 4.9: Surfaces de rupture typiques d'échantillons de type N pour des épaisseurs de nickel (a) inférieures à  $2\text{ }\mu\text{m}$ ,  
(b) de  $2\text{ }\mu\text{m}$  à  $4\text{ }\mu\text{m}$  et (c) supérieures à  $4\text{ }\mu\text{m}$ . .... 91
- Figure 4.10: Images MEB (électrons rétrodiffusés) transversales d'échantillons de type N :  
(a) après plaquage, (b) après recuit de 10 minute à  $300^\circ\text{C}$ ,  
(c) après mouillage de 2 min et (d) après mouillage de 15 s. .... 93

Figure 4.11:	Image MEB (électrons secondaires) de la surface de rupture d'un échantillon de type N ayant subi un traitement thermique. ....	94
Figure 4.12:	Images MEB (électrons rétrodiffusés) transversales après des trempes réalisées (a) à 255°C avec un alliage 63%Sn-37%Pb, (b) à 325°C avec un alliage 63%Sn-37%Pb et (c) à 325°C avec un alliage 95%Sn-5%Sb. ....	96
Figure 4.13:	Rondelle, de type N, fissurée due à un choc thermique lors de la trempe sans préchauffage dans un alliage Sn-Sb à 325°C. ....	98
Figure 4.14:	Image MEB (électrons secondaires) transversale de la face fissurée due au choc thermique. ....	99
Figure 4.15:	Résistances mécaniques mesurées lors d'essais de traction pour des échantillons de type N ayant été préchauffés à différentes températures avant d'être trempé dans l'alliage Sn-Sb à 325°C. ....	101
Figure 4.16:	Images MEB (électrons rétrodiffusés) transversales d'échantillons de type N trempés dans l'alliage de brasage pendant (a) 15 s, (b) 2 min et (c) 5 min. ....	102
Figure 4.17:	Image MEB (électrons secondaires) de la surface de rupture d'un échantillon trempé durant 2 minutes dans l'alliage de brasage. ....	103
Figure 4.18:	Épaisseur gravée lors de l'attaque chimique en fonction de la longueur des pattes (type N). ....	105
Figure 4.19:	Taux de plaquage autocatalytique en fonction de la longueur des pattes (Type N). ....	106
Figure 4.20:	(a) Résistivité électrique effective et (b) résistance électrique effective en fonction de la longueur du matériau thermoélectrique de type N pour un échantillon carré de 5 mm de côté. ....	108
Figure 4.21:	Résistance mécanique en traction pour différentes tiges extrudées de type P. ....	110

---

Figure 4.22:	Image MEB (électrons secondaires) de surface d'un matériau de type P après une attaque chimique.....	112
Figure 4.23:	Image MEB (électrons secondaires) de surface après délamination de la couche de nickel pour un matériau de type P sur-attaqué.....	112
Figure 4.24:	Image MEB (électrons secondaires) de la surface de rupture d'un échantillon de type P avec des grains ayant l'axe c (a) perpendiculaire et (b) parallèle à l'axe de traction. ....	113
Figure 4.25:	Résistance mécanique en traction pour des matériaux thermoélectriques de type P en fonction de l'épaisseur de la couche de nickel.....	115
Figure 4.26:	Résistances mécaniques mesurées lors d'essais de traction pour des échantillons de type P ayant été préchauffés à différentes températures.....	117
Figure 4.27:	Image MEB (électrons rétrodiffusés) transversale après plaquage, préchauffage et trempe dans l'alliage Sn-Sb de matériaux thermoélectriques de type (a) P et (b) N. ....	118
Figure 4.28:	(a) Résistivité électrique effective et (b) résistance électrique effective en fonction de la longueur du matériau thermoélectrique de type P. ....	119

**LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS**

$\alpha$	Coefficient Seebeck [V/K]
$\beta$	Terme de dissipation de chaleur par les faces latérales des pattes [W/m <sup>2</sup> ·K]
$\beta_c$	Terme de dissipation de chaleur par le contact supérieur des pattes [W/m <sup>2</sup> ·K]
$\phi$	Coefficient de performance d'un module Peltier [-]
$\gamma$	Tension de surface [N/m]
$\eta$	Efficacité d'un module thermoélectrique [-]
$\eta_{Carnot}$	Efficacité d'un cycle de Carnot [-]
$\lambda$	Conductivité thermique [W/m·K]
$\theta$	Angle de contact [°]
$\rho$	Résistivité électrique [ $\Omega$ ·m]
$\rho_{eff}$	Résistivité électrique effective [ $\Omega$ ·m]
$\sigma$	Contrainte mécanique [Pa]
$a$	dimension d'un côté d'une section rectangulaire [m]
$b$	dimension de l'autre côté d'une section rectangulaire [m]
$d$	Épaisseur [m]
$f_\rho$	Facteur de texture en comparant la résistivité électrique [-]
$f_d$	Facteur de texture en comparant la diffraction des rayons X [-]
$n$	Rapport entre la résistance de contact et la résistivité du matériau thermoélectrique [m]

---

$A$	Aire [m <sup>2</sup> ]
$A_i$	Aire initiale [m <sup>2</sup> ]
$E$	Module de Young [Pa]
$F$	Force appliquée [N]
$I$	Courant électrique [A]
$L$	Longueur [m]
$L_{TE}$	Longueur du matériau thermoélectrique [m]
$P$	Porosité [-]
$R_{el}$	Résistance électrique [ $\Omega$ ]
$R_{el,c}$	Résistance électrique de contact [ $\Omega \cdot m^2$ ]
$R_{el,eff}$	Résistance électrique effective [ $\Omega$ ]
$T_{amb}$	Température ambiante [K]
$T_c$	Température du côté chaud [K]
$T_f$	Température du côté froid [K]
$T_{moy}$	Température moyenne [K]
$V_\alpha$	Voltage induit entre les deux extrémités des pattes [V]
$V_c$	Voltage mesuré par les thermocouples du côté chaud [V]
$V_{ca}$	Voltage en courant alternatif (ou voltage instantané) [V]
$V_{cc}$	Voltage en courant continu (ou voltage à l'état stationnaire) [V]
$V_f$	Voltage mesuré par les thermocouples du côté froid [V]
$Z$	Figure de mérite [K <sup>-1</sup> ]
$Z_{eff}$	Figure de mérite effective [K <sup>-1</sup> ]

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Ce projet de maîtrise s'insère dans le cadre d'une série de projets de recherche sur les matériaux thermoélectriques. Les travaux antérieurs de Frédéric Bélanger [BEL 2001], Abdelkhalek Sami [SAM 2001], Fabrice Bernier [BER 2003] et Pascal Fréchette [FRE 2005] ont permis de développer et d'optimiser le procédé de fabrication d'alliage à base de tellure de bismuth. Utilisant des étapes de mécanosynthèse et d'extrusion, ils ont obtenu des tiges avec une composition optimale dont les propriétés thermoélectriques rivalisent avec celles des meilleurs matériaux thermoélectriques à base de tellure de bismuth à ce jour.

Dans le passé, des collaborations avec différentes entreprises ont permis de vérifier le comportement du matériau thermoélectrique lors de la fabrication de modules thermoélectriques. Dans certains cas, les tiges fabriquées à l'École Polytechnique de Montréal pouvaient être intégrées facilement au procédé de fabrication. Cependant, d'autres entreprises ont fait face à des problèmes majeurs empêchant l'utilisation du matériau dans leur production. Certaines caractéristiques du matériau, comme sa fragilité face aux chocs thermiques, peuvent compliquer son intégration et son utilisation en industrie. Il faut donc élaborer un procédé de fabrication de modules thermoélectriques afin de rendre le matériau développé à l'École Polytechnique de Montréal encore plus attrayant.

L'objectif de ce projet de recherche est de développer une procédure de fabrication de contacts électriques n'affectant pas négativement la résistance mécanique ni l'efficacité thermoélectrique des pattes constituant les modules Peltier. Les étapes de traitement de surface, de déposition d'une barrière de diffusion et de métallisation à l'aide d'un alliage de brasage ont dû être élaborées. Ces étapes s'ajoutent donc à l'expertise qu'à l'École Polytechnique de Montréal avec les matériaux thermoélectriques et elles pourraient être utilisées dans l'avenir pour la fabrication de modules thermoélectriques.

La fabrication d'alliage  $V_2VI_3$ , fortement anisotrope, par extrusion donne un matériau polycristallin avec des grains de petite taille. La grande quantité de joints de grains favorise l'obtention de résistances mécaniques élevées. Cependant, lorsque soumis à des changements de température brusques, les grains n'étant pas parfaitement orientés induisent des contraintes



internes pouvant mener à la fissuration du matériau. Le procédé développé lors de ce projet doit donc, au-delà des performances électriques, tenir compte de cette limitation mécanique.

Mécaniquement, le point faible des modules thermoélectriques a tendance à se retrouver à la jonction des pattes. La Figure 1.1 présente les contraintes induites dues à la différence de température entre les deux côtés d'un module en fonctionnement. Étant à différentes températures, les deux plaques céramiques, initialement de même dimension, se déforment différemment induisant des contraintes latérales sur les pattes. De plus, la différence de coefficient de dilatation thermique entre les pattes faites de matériau de type N et P induit une contrainte longitudinale. La réduction de la longueur des pattes jusqu'à 200  $\mu\text{m}$  permet d'augmenter la densité de puissance dissipée par un module Peltier, mais augmente par le fait même le gradient de température. Les contraintes ainsi exercées peuvent excéder la valeur maximale que peut supporter les contacts électriques et mener au bris du module. Les contacts fabriqués doivent donc avoir de bonnes propriétés mécaniques pour assurer la fiabilité des modules. Afin d'obtenir une adhérence suffisante pour supporter les contraintes induites lors du fonctionnement du module, le procédé de déposition de chaque couche doit offrir un recouvrement adéquat. D'autres étapes de la fabrication des contacts influencent la résistance mécanique des pattes. Par exemple, lors de la coupe, une mince couche du matériau thermoélectrique est affectée mécaniquement par l'abrasion de la surface. Une étape de traitement de surface doit donc être incluse dans le procédé de fabrication afin d'éliminer cette couche mécaniquement plus faible.

Des phénomènes d'interdiffusion entre les différents matériaux peuvent affecter les propriétés mécaniques, électriques et thermoélectriques des modules. Afin d'éviter la diffusion de l'étain, présent dans l'alliage de brasage, ou du cuivre, constituant la jonction électrique, à l'intérieur du matériau thermoélectrique, une couche servant de barrière de diffusion doit être déposée à l'interface entre l'alliage de brasage et le matériau thermoélectrique.

Les propriétés électriques des contacts doivent évidemment être considérées lors du procédé de fabrication car ils ont un impact majeur sur les propriétés thermoélectriques effectives lorsque l'épaisseur des pattes est réduite. Les contacts doivent avoir de faibles résistances électriques, soit de l'ordre de  $10^{-9} \Omega \cdot \text{m}^2$ , afin de limiter leur effet négatif sur la capacité de refroidissement des modules Peltier ou sur la puissance générée par les modules thermoélectriques.

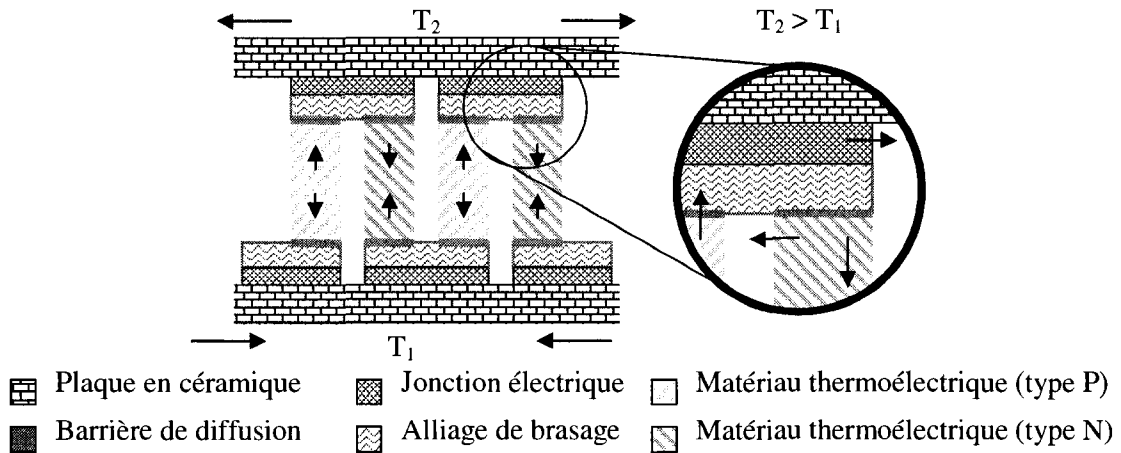


Figure 1.1: Schéma d'un module thermoélectrique  
et des contraintes induites lors de son fonctionnement.

Il est également important de garder en tête que l'objectif est l'éventuelle fabrication de modules thermoélectriques de façon industrielle. Il faut donc que les procédés développés puissent être adaptés à la production à grande échelle.

Une revue de la littérature traitant des différentes étapes de fabrication des contacts électriques servira de point de départ pour le développement du procédé. Le procédé de fabrication utilisée par différents groupes de recherche, leurs résultats obtenus ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées sont donc mises en contexte au chapitre 2. Le chapitre 3 utilise l'information recueillie afin d'élaborer des méthodes de fabrication et de caractérisation menant à l'obtention de pattes constituées du matériau thermoélectrique, de barrières de diffusion et de couches d'alliage de brasage ayant des propriétés avantageuses. Afin de développer un procédé pouvant mener à la fabrication de modules efficaces et durables, l'accent a été porté sur les paramètres affectant l'interdiffusion des différentes couches, la résistance mécanique des pattes et les propriétés thermoélectriques effectives. Au chapitre 4, les propriétés mécaniques et électriques sont évaluées à l'intérieur des sections présentant l'effet du procédé d'extrusion, du traitement de surface, de la déposition de la barrière de diffusion et de la métallisation. L'effet de la longueur des pattes et du type de matériau est également étudié. Ces résultats permettent en conclusion, au chapitre 5, de juger de la qualité électrique et mécanique des contacts obtenus, de décrire le procédé optimal développé et de définir les futurs défis à relever.

## CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

La fabrication de modules thermoélectriques est basée sur le principe qu'en joignant deux matériaux, il est possible de générer une différence de potentiel lorsque les jonctions sont exposées à une différence de température (voir Figure 2.1a) ou de produire un gradient thermique en faisant passer un courant électrique à l'intérieur du circuit (voir Figure 2.1b). Ces deux phénomènes portent les noms respectifs d'effet Seebeck et d'effet Peltier. Pour avoir des propriétés optimales, les modules thermoélectriques doivent être constitués de matériaux ayant une faible résistivité électrique ( $\rho$ ), une faible conductivité thermique ( $\lambda$ ) et une grande différence entre les deux coefficients Seebeck ( $\alpha$ ). Afin d'optimiser la différence entre les coefficients de Seebeck, des matériaux semi-conducteurs de type N et P sont généralement utilisés.

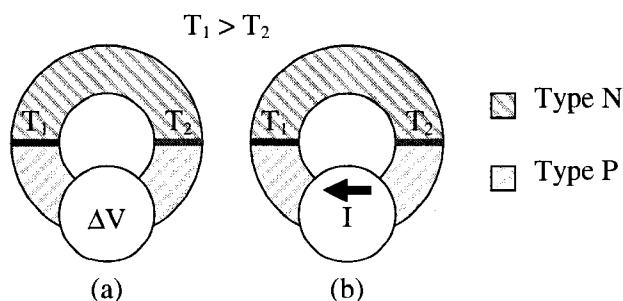


Figure 2.1: Schéma (a) de l'effet Seebeck et (b) de l'effet Peltier.

Pour fabriquer les modules, une série de pattes faites de matériaux thermoélectriques sont placés thermiquement en parallèle et électriquement en série (en alternant les types N et P) entre deux plaques conductrices thermiquement, mais isolantes électriquement (voir Figure 1.1). Le procédé de fabrication des matériaux thermoélectriques ayant été élaborée antérieurement, ce projet de maîtrise s'attaque maintenant aux étapes permettant d'obtenir des pattes servant à former un module thermoélectrique (voir Figure 2.2). Le procédé de fabrication des contacts électriques à l'extrémité des pattes doit inclure les étapes (a) de coupe de rondelles à l'intérieur de la tige extrudée, (b) de traitement de surface, (c) de déposition d'une barrière de diffusion et (d) du recouvrement de la surface par un alliage de brasage. Par la suite, un développement supplémentaire, non réalisé dans le cadre de cette maîtrise, permettrait d'obtenir un module

thermoélectrique en découpant des pattes à l'intérieur des rondelles et en les brasant au circuit électrique défini sur les plaques en céramique (voir Figure 2.2e).

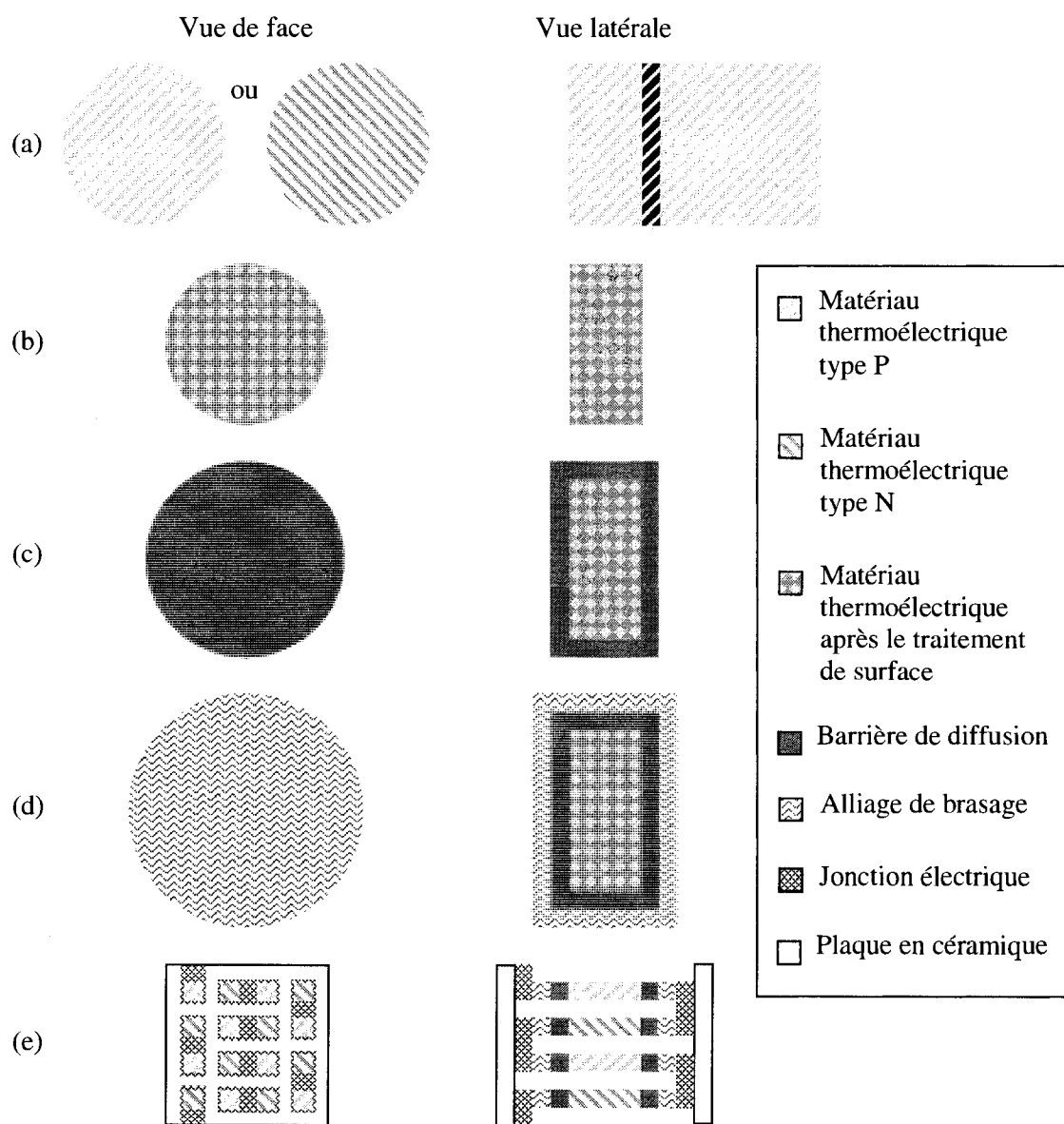


Figure 2.2: Schéma du procédé de fabrication des contacts électriques incluant :  
 (a) la coupe des rondelles, (b) le traitement de surface,  
 (c) la déposition de la barrière de diffusion et (d) la métallisation.

L'étape (e) présente le module à obtenir après la découpe des pattes et le brasage au circuit électrique défini sur les plaques en céramique.

Avant de fournir de l'information sur les différentes étapes de fabrication des contacts, une section est dédiée à la description des propriétés caractérisant les matériaux thermoélectriques fabriqués à l'École Polytechnique de Montréal. Par la suite, l'impact de la coupe et du traitement mécanique de surface est traité à la section 2.2. Pour réduire l'impact négatif de la couche affectée par les étapes précédentes, un traitement chimique de surface est utilisé et décrit à la section 2.3. Une barrière de diffusion doit ensuite être déposée à la surface des matériaux thermoélectriques afin de limiter la diffusion de l'alliage de brasage utilisé à l'étape subséquente. Il en suit une revue du procédé de mouillage de la surface par un alliage de brasage qui servira à joindre les pattes aux plaques céramiques partiellement recouvertes de cuivre lors du procédé de fabrication de modules à développer dans le cadre d'un projet de recherche subséquent. Après toutes ces étapes de fabrication des contacts, il est important de garder une place pour présenter la théorie des méthodes de caractérisation utilisées. Les sections 2.6 et 2.7 résument l'information pouvant être extraite par la caractérisation des propriétés mécaniques et électriques.

## 2.1 Matériaux thermoélectriques

Suite aux projets de maîtrise réalisés par Bélanger [BEL 2001] et Bernier [BER 2003], le procédé de fabrication de matériaux thermoélectriques par mécanosynthèse et extrusion de poudres a été défini. De leur côté, les recherches de Sami [SAM 2001] et Fréchette [FRE 2005] ont permis d'obtenir des compositions permettant d'optimiser les propriétés thermoélectriques des matériaux fabriqués. Un sommaire des caractéristiques des matériaux thermoélectriques à base de tellure de bismuth, leur méthode de fabrication ainsi que leurs propriétés seront donc présentées dans cette section.

### 2.1.1 Alliages $V_2VI_3$

Avec leur figure de mérite élevée ( $Z = \alpha^2 / \rho\lambda$ ), les matériaux thermoélectriques les plus utilisés de nos jours dans la plage de températures de  $-120^\circ\text{C}$  à  $230^\circ\text{C}$  sont les alliages quaternaires  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  [MAR 1995]. La structure cristalline rhomboédrique du tellure de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) peut être représentée par un empilement de plans hexagonaux avec la séquence  $\text{Te}(1)\text{-Bi-Te}(2)\text{-Bi-Te}(1)$  dans la direction de l'axe  $c$  (voir Figure 2.3). Les liens entre

les atomes de bismuth et de tellure sont de fortes liaisons ioniques-covalentes. Par contre, les couches adjacentes Te(1) sont reliées par de faibles liaisons de van der Waals. Pour cette raison, le tellure de bismuth et ses alliages sont facilement clivables à l'interface entre les plans d'atomes Te(1). Un matériau monocristallin de ce type est donc très fragile. Dans le cas d'un matériau polycristallin, les joints de grains permettent de nuire à la propagation des fissures et augmentent ainsi sa ténacité.

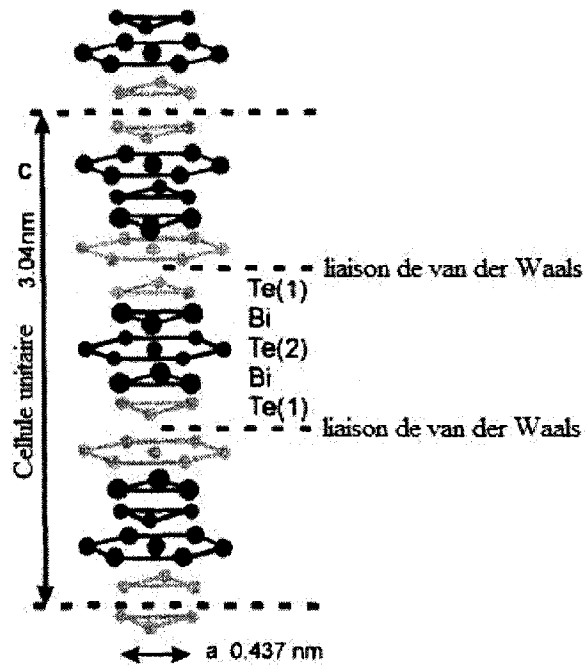


Figure 2.3: Structure cristalline du tellure de bismuth [BAN 1999].

La structure des alliages à base de tellure de bismuth lui confère des propriétés anisotropes. La conductivité thermique est plus faible selon l'axe  $c$ , la résistivité électrique est plus faible dans le plan perpendiculaire à l'axe  $c$  alors que le coefficient Seebeck est du même ordre de grandeur dans les 2 directions [SCH 1994]. Pour les alliages de type N, l'agencement de ces propriétés donne une figure de mérite environ 2 fois plus élevée dans le plan perpendiculaire à l'axe  $c$  [SCH 1994]. Dans le cas du matériau de type P, malgré que les propriétés individuelles  $\alpha$ ,  $\rho$  et  $\lambda$  soient anisotropes, la figure de mérite peut être considérée isotrope [SIM 2003].

### 2.1.2 Méthodes de fabrication

Une grande variété de méthodes peut être utilisée pour obtenir des alliages à base de tellure de bismuth. Pour la production industrielle de matériaux thermoélectriques, des techniques comme la fusion zonale [SCH 1994], la mécanosynthèse [YAS 1997, SIM 2001], le pressage à chaud [YAS 1997, SEO 1997] et l'extrusion à chaud [SIM 2001, VAS 2002A, PAR 2002, HON 2003] ont été élaborées. L'avantage principal du procédé de mécanosynthèse suivi de l'extrusion à chaud est sa capacité à donner aux matériaux thermoélectriques des propriétés mécaniques améliorées. La résistance mécanique du matériau polycristallin obtenu par cette méthode est de beaucoup supérieure à celle des matériaux monocristallins.

Lors de la mécanosynthèse, les différents éléments chimiques sont alliés. Cette technique permet d'avoir un excellent contrôle sur la composition de l'alliage et de choisir, en ajustant le dopage, dans quelle plage de température le matériau aura la meilleure figure de mérite. De plus, l'homogénéité de l'alliage est beaucoup plus facile à obtenir qu'avec la fusion zonale [VAS 2005]. La poudre obtenue est constituée de grains de petite taille (de 10  $\mu\text{m}$  à 20  $\mu\text{m}$  de diamètre [VAS 2007B]). Lors de l'extrusion, les contraintes de cisaillement orientent les plans de clivage parallèlement à l'axe d'extrusion. Une texture, orientant l'axe c de façon radiale, est ainsi formée dans les tiges extrudées [VAS 2002A]. En comparaison, le pressage à chaud ne peut induire des contraintes aussi fortes pour permettre d'obtenir une texture adéquate. L'orientation préférentielle des grains permet aux propriétés thermoélectriques du matériau de type N de s'approcher de celles des monocristaux. La technique de fusion zonale permet d'avoir une meilleure orientation des grains, mais les étapes pour y arriver consomment beaucoup de temps [HON 2003]. De plus, le matériau obtenu par cette technique a le désavantage d'avoir une faible résistance mécanique due à la taille élevée des grains formés et à la présence de plans de clivage. Un autre avantage d'avoir un matériau avec des grains de faible taille est la réduction de la conductivité thermique [HAS 1996]. De plus, cette technique permet d'obtenir des composants près des cotes permettant ainsi de réduire les pertes de matière, la consommation d'énergie et le coût de production [SIM 2001, PAR 2002]. Avec tous ces avantages, la fabrication par mécanosynthèse et extrusion semble avoir un avenir prospère dans la production industrielle de matériaux thermoélectriques à base de tellure de bismuth [SIM 2001, VAS 2005].

Malgré que le procédé d'extrusion de poudres est parfois décrit comme étant simple [PAR 2002], plusieurs facteurs entrent en jeu lors des étapes de mécanosynthèse et d'extrusion afin d'obtenir des matériaux thermoélectriques ayant de bonnes propriétés. En considérant que la conductivité électrique varie linéairement avec le dopage [VAS 2002B] et que le dopage n'est que de l'ordre de 0,1% [HON 2003], il est évident que la pureté des éléments chimiques utilisés (Bi, Sb, Te, Se) et le contrôle précis de leur quantité sont très importants pour la formation d'alliages thermoélectriques [VAS 2005]. Le choix de la composition a également un impact crucial sur les propriétés. Les travaux de Sami [SAM 2001] et Fréchette [FRE 2005] ont permis de définir les compositions optimales pour les types N et P. Pour l'attrition, le temps, la vitesse de rotation et le rapport matière/bille doivent aussi être contrôlés afin de former un alliage  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$  complet, sans laisser d'éléments purs non alliés, et tout en évitant une contamination excessive [SIM 2001]. Lors de l'extrusion, le choix de la température, de la vitesse, de la pression et du ratio des diamètres entrée/sortie de la filière ont une influence importante sur les propriétés thermoélectriques du matériau extrudé [SEO 1998, SIM 2001, PAR 2002, VAS 2002A, HON 2003]. Même le coefficient de frottement entre la filière et le matériau a un impact sur la qualité du matériau obtenu [VAS 2002A]. Si tous ces paramètres ne sont pas bien contrôlés, des défauts comme des criques à chaud, des surfaces en peau d'orange, des cloques et des fissures peuvent être formés [SEO 1998]. La porosité à l'intérieur de ce type de tige extrudé peut atteindre 11% du volume. Avec un procédé adéquat, la porosité est réduite à moins de 5% donnant des densités respectives d'environ  $7,5 \text{ g/cm}^3$  et  $6,5 \text{ g/cm}^3$  pour les types N et P [VAS 2007A]. En réduisant la porosité, il est possible d'augmenter le module de Young (E) (voir Figure 2.4a) sans toutefois affecter significativement la figure de mérite (voir Figure 2.4b).



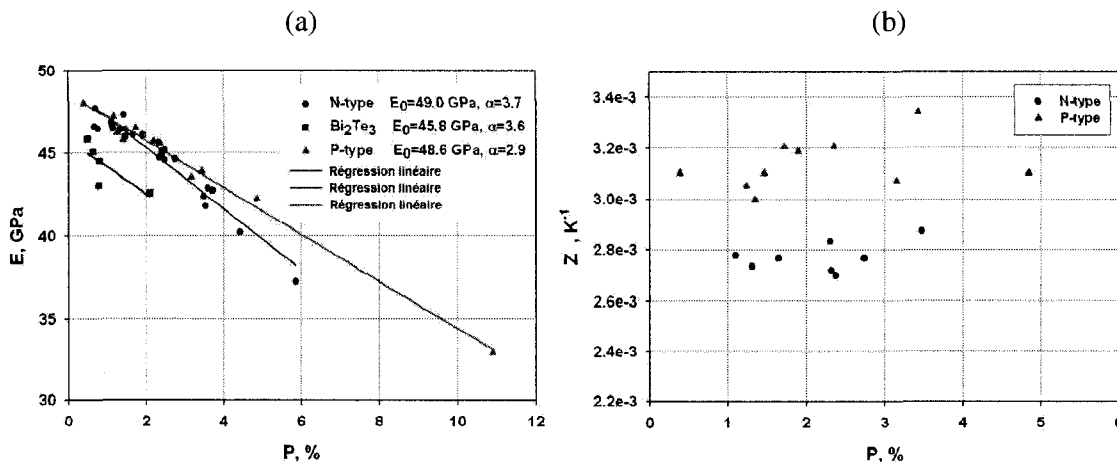


Figure 2.4: Variation (a) du module de Young et (b) de la figure de mérite en fonction du pourcentage volumique de porosité [VAS 2007A].

### 2.1.3 Propriétés des tiges obtenues par extrusion

Pour les matériaux thermoélectriques fabriqués à l'École Polytechnique de Montréal, la figure de mérite ( $Z$ ) moyenne à la température de la pièce est de  $3,3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  pour l'alliage de type P ( $(\text{Bi}_{0,2}\text{Sb}_{0,8})_2\text{Te}_3$ ) et de  $2,85 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  pour le type N ( $(\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$ ) [VAS 2007B]. Ces excellentes valeurs sont dues à la forte texture induite par l'extrusion. La texture n'est cependant pas parfaitement homogène à l'intérieur des tiges extrudées. Les facteurs de texture  $f_d$  et  $f_p$  (obtenus respectivement en comparant la diffraction des rayons X et la résistivité électrique) présentés à la Figure 2.5 montrent l'influence de la position radiale sur la texture. L'anisotropie des paramètres présentés au Tableau 2.1 montre bien l'effet de l'extrusion qui réduit la résistivité électrique et maximise la figure de mérite selon l'axe d'extrusion. Les simulations numériques faites à l'aide du logiciel FORGE2 [VAS 2002A] démontrent que les déformations plastiques induites au matériau lors de l'extrusion sont stables sur une grande distance. Les valeurs mentionnées par Simard [SIM 2001] et Vasilevskiy [VAS 2002A] sont en accord avec les simulations prévoyant que la texture et les propriétés soient homogènes sur une grande partie de la tige le long de l'axe d'extrusion (voir Figure 2.6). À noter également à la Figure 2.6 que le facteur de texture  $f_p$  est plus faible pour le type P que pour le type N.

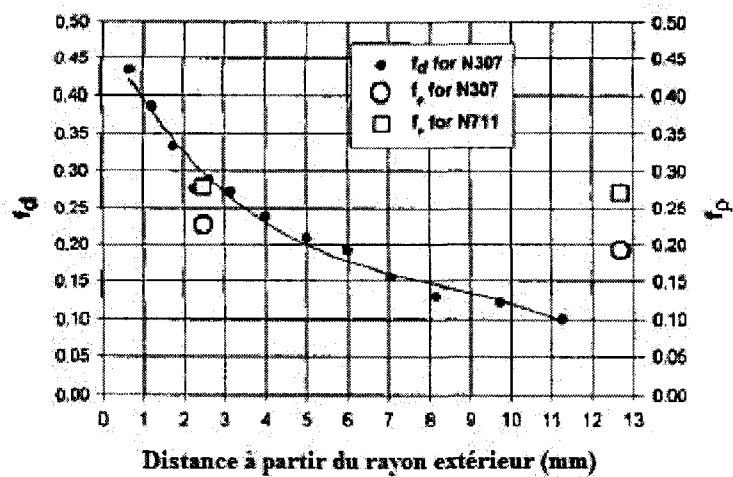


Figure 2.5: Distribution radiale des facteurs de texture  $f_d$  et  $f_p$  pour des matériaux de type N [VAS 2002A].

Tableau 2.1: Propriétés électriques et thermoélectriques pour des alliages à base de tellure de bismuth de type N [VAS 2002A].

# d'extrusion	$\rho_{axiale}$ [ $\mu\Omega \cdot m$ ]	$\rho_{radiale}$ [ $\mu\Omega \cdot m$ ]	$\rho_{tangentielle}$ [ $\mu\Omega \cdot m$ ]	$Z_{axiale}$ [ $\times 10^{-3} K^{-1}$ ]	$Z_{radiale}$ [ $\times 10^{-3} K^{-1}$ ]	$Z_{tangentielle}$ [ $\times 10^{-3} K^{-1}$ ]
N307.1	12,6	21,1	14,6	2,48	1,44	2,03
N307.2	12,1	19,0		2,52	1,98	
N711.1	8,9	16,4	13,9	2,73	1,91	2,06
N711.2	8,4	15,3		2,70	2,02	

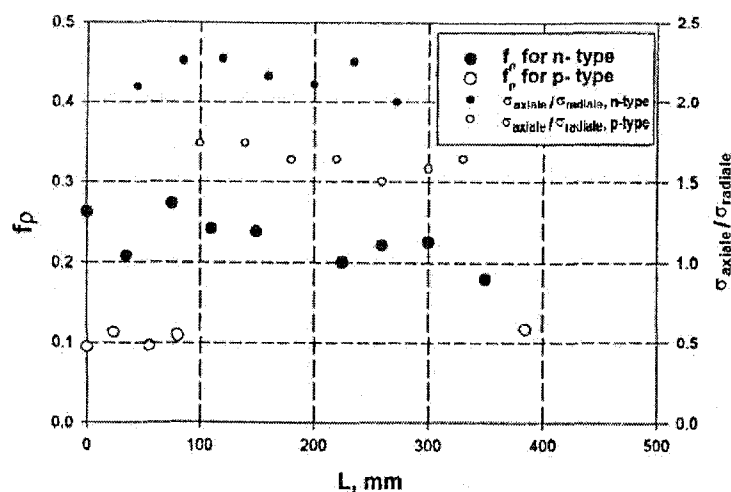


Figure 2.6: Valeurs expérimentales du facteur de texture  $f_p$  et du rapport des résistances mécaniques en flexion  $\sigma_{axiale}/\sigma_{radiale}$  en fonction de la position à l'intérieur des tiges extrudées [VAS 2002A].

Du côté mécanique, cette texture permet d'engendrer des résistances mécaniques élevées surtout dans la direction parallèle à l'axe d'extrusion. Face à un test en flexion 3 points (voir Figure 2.7), les résistances mécaniques [VAS 2005], respectivement pour les types N et P, sont de 100 MPa et 70 MPa pour les barres coupées parallèlement à l'axe d'extrusion ( $\sigma_{axiale}$ ), tandis qu'elles ne sont que de 60 MPa et 40 MPa pour les barres coupées perpendiculairement à l'axe d'extrusion ( $\sigma_{radiale}$ ). Dû aux faibles liaisons de van der Waals, les ruptures intragranulaires aux plans de clivage (voir Figure 2.8b) se produisent beaucoup plus facilement que celles dans le plan parallèle à l'axe c (voir Figure 2.8a). En comparaison, Park [PAR 2002] et Seo [SEO 1998] ont respectivement obtenus des résistances en flexion de 61,2 MPa et 92 MPa pour des tiges extrudées de type P. Ces valeurs sont toutes plus élevées que celles obtenues par solidification dirigée (19,2 MPa) [SHI 1997], par pressage à chaud (40 MPa) [SEO 1999] et par extrusion de lingots (52 MPa) [SEO 2000].

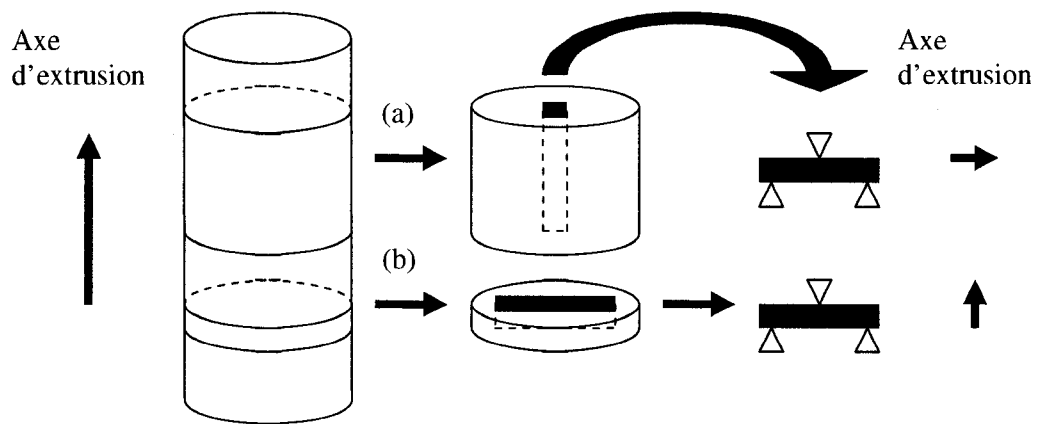


Figure 2.7: Orientation des barres ayant subi les tests en flexion 3 points :  
(a) parallèle et (b) dans le plan perpendiculaire à l'axe d'extrusion.

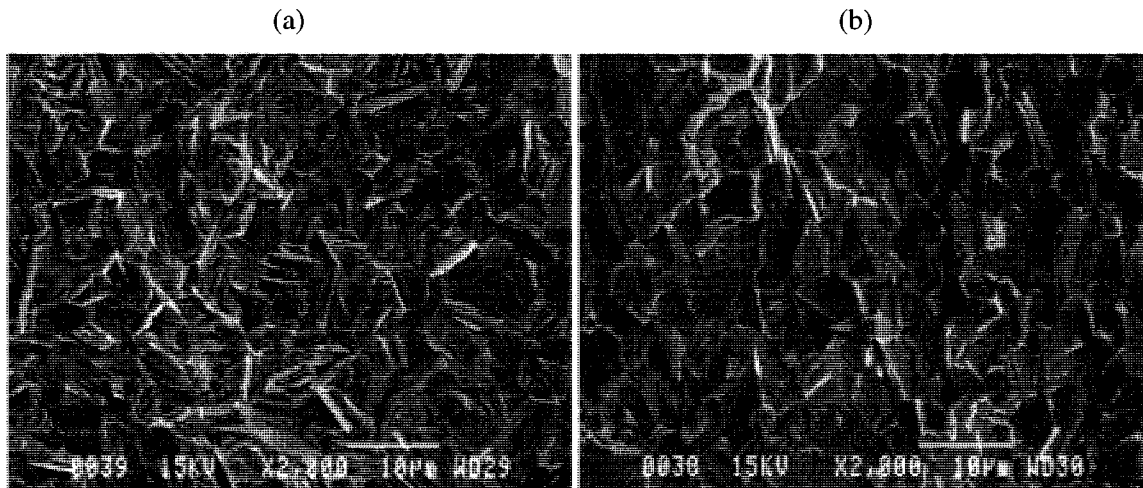


Figure 2.8: Images MEB (électrons secondaires) de surfaces de rupture après une flexion 3 points (a) parallèle à l'axe d'extrusion et (b) dans le plan perpendiculaire à l'axe d'extrusion [VAS 2006].

#### 2.1.4 Fragilité face au choc thermique

Avec la faible conductivité thermique des alliages à base de tellure de bismuth (soit environ  $1,3 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  [SIM 2001]), le temps avant que la température s'homogénéise à l'intérieur d'un matériau exposé à une variation rapide de température est relativement long. Une simulation numérique réalisée avec ABAQUS a montré une forte différence de température entre l'intérieur

et les surfaces lorsque les échantillons sont soumis à des chocs thermiques [SIM 2003]. À la Figure 2.9, l'évolution de la température en fonction du temps est représentée à trois positions différentes à l'intérieur d'une rondelle de 25,4 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur : au centre de la rondelle, au point centrale de la surface plane et à mi-épaisseur à l'extrémité du rayon. De son côté, la Figure 2.10 représente la distribution de la température 20 secondes après une trempe (passant d'un milieu à 150°C à un autre à 20°C) en surface et à mi-épaisseur. En considérant l'anisotropie des coefficients de dilatation thermique (de  $18,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  radialement,  $14,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  axialement pour le type P et de  $16,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  radialement,  $13,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  axialement pour le type N [VAS 2005]), les variations de température brusques engendrent de fortes contraintes internes. Prenant des valeurs de 48 GPa radialement et de 68 GPa axialement pour le type P [SIM 2003], l'anisotropie du module de Young est une source de contrainte supplémentaire. La Figure 2.11 montre l'évolution dans le temps durant une trempe de 150°C à 20°C de la contrainte radiale induite à la moitié du rayon. Pour un échantillon de 25 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur, ce refroidissement rapide engendre des contraintes radiales maximales de plus de 50 MPa en tension à la surface et de près de 40 MPa en compression à mi-épaisseur. Un comportement similaire, mais opposé, est observé lors d'une trempe de 20°C à 150°C [SIM 2003]. Face à une trempe de 20°C à 320°C, la contrainte radiale maximale à mi-épaisseur est de plus de 150 MPa et se retrouve au centre de la rondelle à l'état stationnaire (voir Figure 2.12). Pelletier et al. [PEL 2007] mentionnent que la contrainte maximale est principalement fonction de la différence de température lors de la trempe. L'effet du coefficient de transfert de chaleur entre l'échantillon et le liquide de trempe est de second ordre dû au fait que les contraintes induites durant le régime transitoire sont inférieures à celles à l'état stationnaire dans le cas où une rondelle sans barrière de diffusion subit une trempe. Afin de réduire les contraintes générées à un niveau que peut supporter le matériau, ils suggèrent un chauffage par palier pour réduire la différence de température induite à l'échantillon lors de chaque étape. Par exemple, l'utilisation d'une huile comme milieu de préchauffage au lieu de tremper directement dans l'alliage de brasage permettrait de réduire le coefficient de transfert thermique de 3300 W/m<sup>2</sup>·K à environ 200 W/m<sup>2</sup>·K. Selon les résultats numériques, l'épaisseur des rondelles et la densité du matériau n'a qu'un faible effet sur les contraintes maximales. Le type de matériau a cependant une influence sur les contraintes générées. Les contraintes subies par le type P est environ 40% plus élevées que celles du type N. Ayant des propriétés

mécaniques plus faibles, le matériau de type P est donc plus vulnérable face au choc thermique que le type N [SIM 2003].

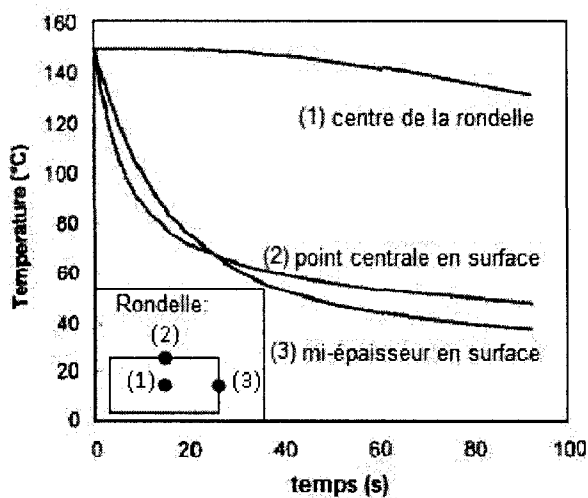


Figure 2.9: Évolution de la température dans le temps à trois différentes positions à l'intérieur d'une rondelle de type P de 5 mm d'épaisseur : au centre de la rondelle, au point centrale en surface et à mi-épaisseur en surface [SIM 2003].

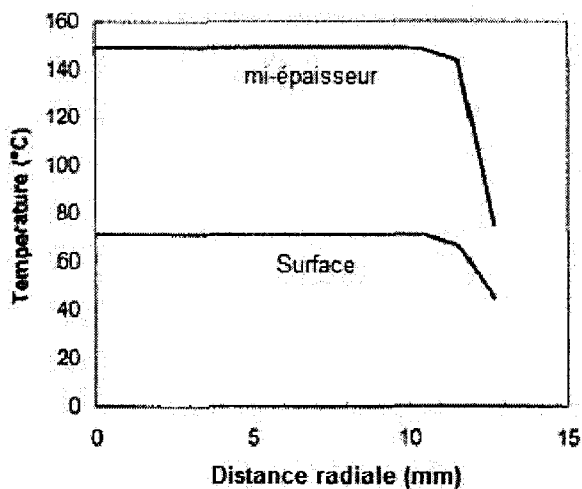


Figure 2.10: Température selon la position radiale 20 secondes après une trempe d'une rondelle de type P de 5 mm d'épaisseur passant de 150°C à 20°C [SIM 2003].

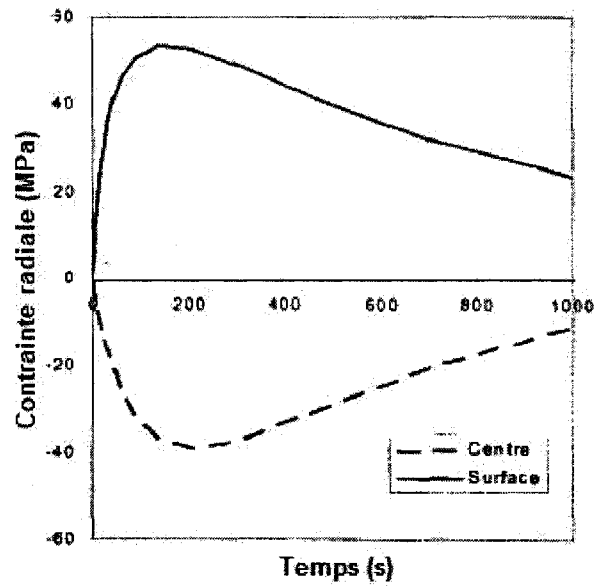


Figure 2.11: Contrainte radiale à la moitié du rayon  
en fonction du temps lors de la trempe de 150°C à 20°C :  
pour des points situés à la surface et à mi-épaisseur [SIM 2003].

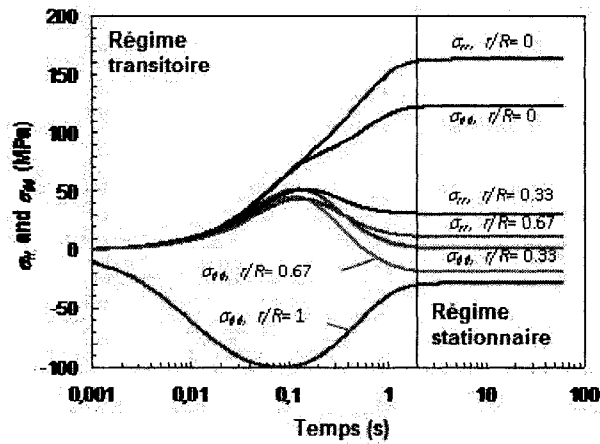


Figure 2.12: Évolution dans le temps des contraintes radiales ( $\sigma_r$ )  
et tangentielles ( $\sigma_\theta$ ) à différentes positions le long du rayon (R)  
lors d'une trempe dans un alliage de brasage à environ 325°C [PEL 2007].

## 2.2 Coupe et traitement mécanique de surface

Cette section traite de la préparation des rondelles avant l'élaboration des contacts électriques. Elle inclut les étapes de coupe des rondelles et de sablage. Une autre étape de traitement de surface utilisant des solutions chimiques peut également être réalisée afin d'améliorer les propriétés mécaniques des contacts, mais, étant complexe, une section complète y est dédiée (voir section 2.3).

### 2.2.1 Coupe

Vu que les modules thermoélectriques sont constitués de matériaux semi-conducteurs de types N et P disposés en série électriquement et en parallèle thermiquement (voir Figure 1.1), de petites pattes doivent être coupées à l'intérieur des tiges extrudées. Les propriétés mécaniques et thermoélectriques étant meilleures dans la direction parallèle à l'axe d'extrusion, les tiges doivent premièrement être coupées perpendiculairement à l'axe d'extrusion afin d'obtenir une série de rondelles. Pour obtenir une grande quantité de pattes à la fois, il est plus simple de réaliser les étapes de fabrication des contacts (préparation de surface, déposition d'une barrière de diffusion et métallisation de la surface par l'alliage de brasage) avant de découper les petites pattes formant les modules thermoélectriques. Ce procédé pourrait être adapté (en incluant une étape de photolithographie) afin de braser les pattes au circuit électrique défini sur les plaques en céramique avant même la découpe des pattes pour ainsi éviter l'assemblage manuel des pattes.

Lors de la fabrication des modules thermoélectriques, les pattes de type N et P doivent avoir des longueurs quasi identiques afin de permettre l'assemblage final des modules sans induire de contrainte interne. Selon Marlow et Burke [MAR 1995], une précision minimale sur la longueur des pattes d'environ  $\pm 10 \mu\text{m}$  est nécessaire afin d'assurer la fiabilité des modules fabriquées. L'utilisation d'une scie rotative automatique, comme la scie « RFK 775 » de « Diamond Touch Technology », permet de réaliser des coupes avec une précision sur le positionnement de la lame entre  $\pm 0,5 \mu\text{m}$  et  $1 \mu\text{m}$  [VAS 2007B]. De plus, elle permet la coupe rapide et successive de rondelles avec une simple programmation préalable. Par la suite, la même scie peut être utilisée afin de découper les pattes pouvant avoir des largeurs aussi faibles que  $100 \mu\text{m}$  [VAS 2007B]. Les vitesses d'avancement et de rotation de la lame doivent être choisies de façon à ce que les couches recouvrant la surface du matériau thermoélectrique ne se délaminent pas et que la



rondelle ne se fissure pas. Vu que les matériaux à base de tellure de bismuth n'ont pas une dureté élevée, il est facile de les couper. Selon les recommandations de la compagnie « Minitron » [MIN], des lames faites de particules abrasives de diamant d'une taille d'environ 45  $\mu\text{m}$  à l'intérieur d'un liant résinoïde sont adaptées à la coupe de ce type de matériau.

### 2.2.2 Couche affectée mécaniquement

Selon Osvenskii et al. [OSV 2001A], la coupe et le traitement mécanique des pattes formant les modules thermoélectriques ont pour effet de détruire à la surface la structure cristalline du matériau polycristallin étudié. La probabilité de délamination du contact dépendrait selon eux de l'épaisseur de la couche affectée mécaniquement. Selon le même groupe de recherche [OSV 2001B], les matériaux thermoélectriques à base de tellure de bismuth de type P seraient plus affectés par les traitements mécaniques que ceux de type N dû à une déformation mécanique plus en profondeur. Avec la plus grande plasticité du type P, l'épaisseur de la couche affectée mécaniquement pourrait ainsi atteindre 100  $\mu\text{m}$ . Comme il est présenté dans le Tableau 2.2, l'épaisseur de la couche affectée mécaniquement est influencée par la taille des particules abrasives. Dans le livre de Samuels [SAM 2007], il ne traite pas directement des alliages à base de tellure de bismuth, mais il mentionne que la profondeur de la couche affectée mécaniquement est inversement proportionnelle à la dureté du matériau. En considérant que le module de Young des matériaux thermoélectriques étudiés s'approche de 70 GPa axialement, l'épaisseur affectée devrait être plus grande que celle du laiton et de l'acier inoxydable austénitique ayant respectivement des modules de Young d'environ 110 GPa [ASM 2] et 200 GPa [ASM 1]. Les valeurs mentionnées dans le Tableau 2.2 sont approximées pour les alliages  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ . Pour les matériaux moins durs comme le laiton et les alliages à base de tellure de bismuth, la profondeur de la couche ayant subi une contrainte est élevée en comparaison avec les stries apparentes en surface qui n'ont qu'une profondeur d'environ 1,5  $\mu\text{m}$  lorsque le sablage est effectué avec un papier abrasif fait de particule de 23  $\mu\text{m}$  (400 grit) [SAM 1967]. La contrainte subie par le matériau chute rapidement en s'éloignant de la surface. Pour le laiton, les valeurs entre parenthèses dans le Tableau 2.2 indiquent les épaisseurs ayant subi un niveau de compression minimale de 5%. Cette couche déformée significativement, ayant des épaisseurs s'approchant de celles de l'acier austénitique, inclut la région fragmentée où les cristaux initiaux sont brisés pour former plusieurs petits grains orientés de façon à ce que l'axe c

soit perpendiculaire à la surface sablée [SAM 1967]. Osvenskii et al. [OSV 2001B] mentionnent justement que la cause des troubles d'adhésion de la barrière de diffusion sur le matériau thermoélectrique est l'obtention, après la coupe et le traitement mécanique de surface, d'une couche ayant le plan de clivage (soit le plan perpendiculaire à l'axe c) orienté à un faible angle par rapport à la surface.

### **2.2.3 Traitement mécanique de surface**

Malgré que l'étape de coupe génère une couche affectée mécaniquement d'environ le double de l'épaisseur obtenue lors d'un meulage réalisé avec des particules abrasives de même taille (voir Tableau 2.2), cette étape semble réduire l'épaisseur de la couche ayant subi des contraintes significatives (soit les valeurs entre parenthèses) par un facteur d'environ 3. Afin de s'assurer que le sablage ait un effet positif, il faudrait donc utiliser un papier ayant des particules abrasives beaucoup plus petites.

Lors d'une étape de sablage, le contrôle dimensionnel n'est pas assuré et le temps d'opération est augmenté. Wang et Yu [WAN 2001] utilisent tout de même une méthode physique pour éliminer la couche d'oxyde et la graisse à la surface de leurs rondelles avant de les recouvrir d'une couche servant de barrière de diffusion.

### **2.3 Traitement chimique de surface**

Après les étapes de coupe et de sablage, la surface doit subir un traitement chimique avant d'entreprendre les étapes de déposition de couches servant de contact électrique. Dans ce cas, l'utilisation de solutions chimiques permet d'éliminer toute forme de contamination de surface, d'éliminer la couche d'oxyde de surface et en éviter le plus possible sa formation subséquente, d'éliminer la couche affectée après le traitement mécanique de surface, d'engendrer une rugosité de surface nécessaire à l'adhérence des couches subséquentes et de réduire la résistance électrique de contact.

Tableau 2.2: Épaisseur de la couche affectée mécaniquement  
en fonction du traitement mécanique de surface [SAM 1967].

Procédé	Abrasif	Épaisseur totale de la couche affectée mécaniquement		
		Acier austénitique	Laiton (70%Cu-30%Zn)	(Bi,Sb) <sub>2</sub> (Te,Se) <sub>3</sub>
Coupe avec lame abrasive	Alumine de 265 µm (60 grit)		700 µm (16 µm)	
Meulage de surface	Alumine de 265 µm (60 grit)	35 µm	350 µm (50 µm)	460 µm*
Sablage avec papier abrasif	Carbure de silicium de 190 µm (80 grit)		240 µm (45 µm)	
	Carbure de silicium de 115 µm (120 grit)	10 µm	190 µm (25 µm)	260 µm*
	Carbure de silicium de 53 µm (240 grit)	5 µm	95 µm (15 µm)	130 µm*
	Carbure de silicium de 23 µm (400 grit)	2,5 µm	43 µm (6,5 µm)	60 µm*
	Carbure de silicium de 16 µm (600 grit)	2,2 µm	22 µm (5 µm)	30 µm*

\*Valeur approximée (non fournie dans le livre de Samuels [SAM 1967]).

### 2.3.1 Contamination et oxyde de surface

Parmi les particules contaminant la surface, il y a les poussières, les graisses et tous les autres éléments se retrouvant dans l'air qui peuvent s'adsorber à la surface. Les poussières sont généralement les contaminants les plus faciles à éliminer. Un jet d'air ou un simple nettoyage avec un liquide permet de les repousser à l'extérieur de l'échantillon. Pour les graisses, l'utilisation d'un solvant comme l'acétone est suffisant.

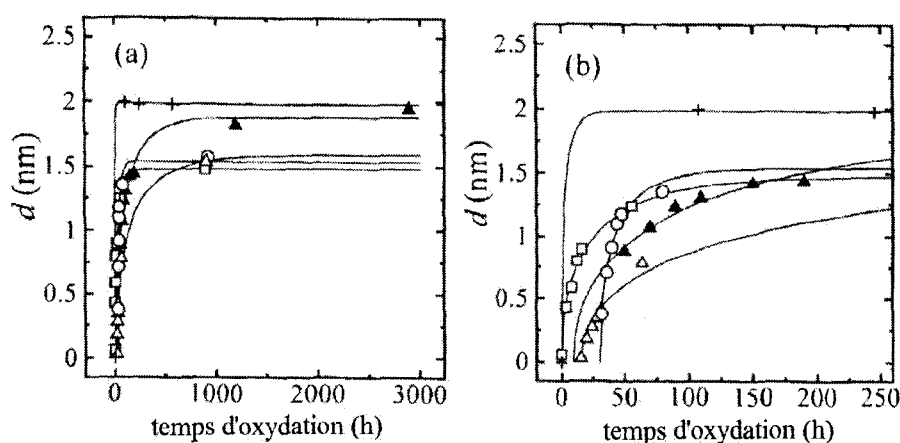


Figure 2.13: Épaisseur de la couche oxydée en fonction du temps passé dans une atmosphère à 24°C et à 30% d'humidité après un clivage perpendiculaire à l'axe c pour 5 séries d'échantillons ayant été oxydées (a) jusqu'à 3000 h et (b) jusqu'à 250 h [BAN 1999].

L'oxygène et parfois d'autres éléments se retrouvant dans l'air peuvent être plus difficiles à éliminer lorsqu'ils forment des composés stables. Il est donc nécessaire d'utiliser une solution chimique pour attaquer la surface afin d'éliminer les couches s'étant formées sur l'alliage thermoélectrique. Heureusement, différentes études [HAN 1960, BAN 1999, BAN 2000] ont montré que les surfaces clivées (perpendiculairement à l'axe-c) de tellure de bismuth (voir Figure 2.14a) ne sont pas propices à l'adsorption et à la diffusion d'éléments chimiques présents dans l'air. Parmi les gaz testés (oxygène, azote, monoxyde de carbone, ozone, vapeur d'eau) par Haneman [HAN 1960], seule l'adsorption de vapeur d'eau (avec un coefficient de collage de l'ordre de seulement  $10^{-5}$ ) était détectable. Pour recouvrer une surface libre de tout contaminant adsorbé, Haneman [HAN 1960] suggère donc simplement de chauffer l'échantillon jusqu'à

110°C pendant 3 heures pour désorber les vapeurs d'eau. Plus récemment, Bando et al. [BAN 1999, BAN 2000] ont étudié le processus de formation de la couche d'oxyde sur une surface clivée. Les résultats montrent qu'il faut environ 50 heures avant d'oxyder les quintuples couches de surface (voir Figure 2.13) de la structure du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (voir Figure 2.3). De plus, après que le premier quintet Te-Bi-Te-Bi-Te soit oxydé, le gap de van der Waals séparant les deux premiers quintets limite le passage de l'oxygène et ralentit ainsi encore davantage le processus d'oxydation. Par contre, après la coupe d'un matériau thermoélectrique obtenu par extrusion, la face exposée est orientée de façon parallèle à l'axe-c (voir Figure 2.14b). Dans ce cas, aucune information traitant de l'adsorption et la diffusion d'éléments (comme l'oxygène) perpendiculairement à l'axe-c n'a été trouvée dans la littérature.

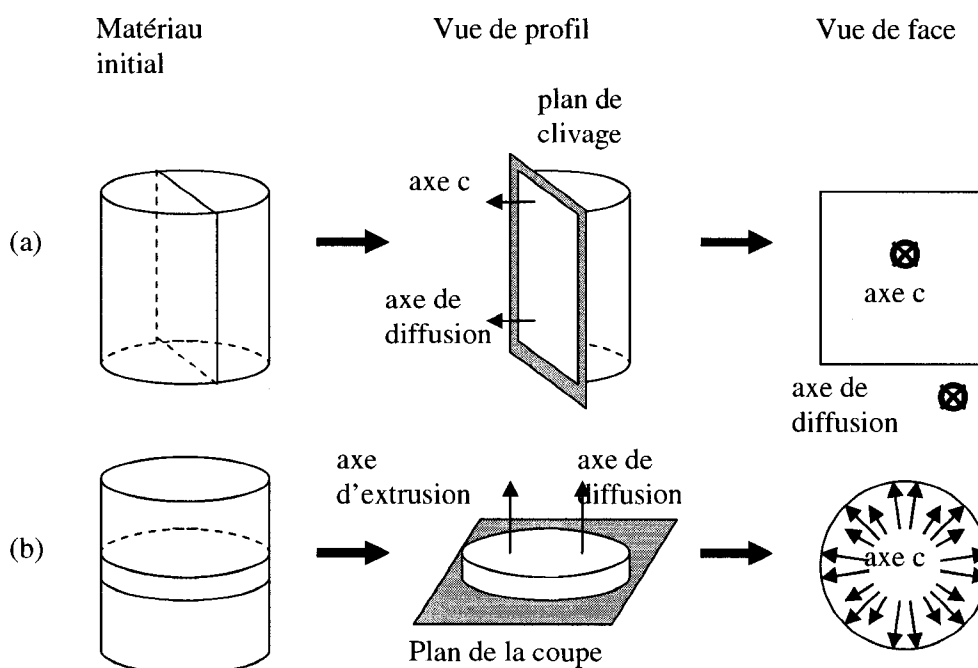


Figure 2.14: Surfaces exposées (a) après clivage et (b) après coupe.

### 2.3.2 Attaque chimique

Vu l'importance d'avoir une bonne préparation de surface avant d'élaborer les contacts électriques, différentes techniques se retrouvent dans la littérature. Entre autre, le livre de Vander Voort [VAN 1984] dresse une liste d'attaques chimiques adaptées pour les matériaux comme le

bismuth, l'antimoine, le tellure, le sélénium et leurs composés. Faust [FAU 1966] décrit plus spécifiquement le comportement du tellure de bismuth face à différentes attaques chimiques. Parmi les solutions ayant le plus de potentiel pour la préparation de surface, l'attaque chimique avec un mélange 1HCl:1HNO<sub>3</sub> donne une surface propre et permet de révéler les joints de grains des alliages Bi-Sb-Te-Se. Faust décrit l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) comme étant l'agent oxydant (réagissant avec le Bi) et l'acide chlorhydrique (HCl) comme l'agent complexant (permettant de garder le Te et le Se en solution). Utilisé seul avec un échantillon de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, l'acide nitrique d'une concentration volumique de 30% provoque des attaques localisées. Utilisée avec du Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, la solution de HNO<sub>3</sub> donne une surface rougeâtre due à la présence d'ions de Se libres. Faust mentionne également qu'il y a fréquemment formation d'une couche blanchâtre lorsqu'un échantillon est trempé dans l'eau après l'attaque avec un acide fort. Il suggère donc de faire un premier rinçage avec de l'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH) afin d'éviter la formation d'un sel oxydé de bismuth. Une alternative suggérée à l'attaque avec la solution de HCl:HNO<sub>3</sub> est le polissage électrolytique qui peut être réalisé en utilisant 5 parties de NaOH (10% volumique) mélangées à 1 partie d'une solution d'acide tartrique (40% volumique). Dans ce cas, le courant suggéré est de 0,5 A/cm<sup>2</sup>.

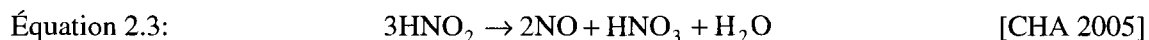
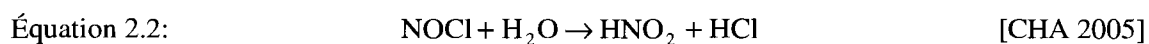
D'autres techniques de préparation de surface ont été développées avec le temps. Par exemple, Wada et al. [WAD 1990] nettoient leur échantillon simplement avec de l'acétone et de l'acide nitrique, tandis que Ascheulov et Romanyuk [ASC 2004] réalisent une attaque électrochimique avec une solution de KOH-NaOH-H<sub>2</sub>O.

Un procédé complet et adapté à la préparation de surface des matériaux thermoélectriques à base de tellure de bismuth a été décrit par Ilzyer et al. [ILZ 1980]. Afin d'éliminer la surface affectée mécaniquement que les autres solutions n'arrivent pas à enlever complètement, ils suggèrent tout d'abord une étape d'attaque électrochimique avec une solution faite de NaOH et d'acide tartrique.

Tewari et al. [TEW 2001] ont étudié ce type d'attaque électrochimique. Ils fournissent des explications sur le procédé et les réactions en jeu lors de l'électropolissage d'alliage à base de tellure de bismuth. Dans ce cas, ils suggèrent des solutions différentes pour les types N et P. Pour le type P, la solution est constituée de 90 g de KOH, 56 g d'acide tartrique, 220 ml de glycérol et 780 ml d'eau déionisée. Pour le type N, la solution s'apparente à celle du groupe de

Ilzycer. Le mélange suggéré est composé de 83 g de NaOH, 67 g d'acide tartrique, 100 ml de glycérol et 900 ml d'eau déionisée. De cette façon, Tewari et al. obtiennent une surface uniforme pour les types N et P. Ils mentionnent cependant qu'une couche d'oxyde se forme sur la surface électropolie.

Afin de dissoudre la couche d'oxyde formée et de générer une certaine rugosité de surface, Ilzycer et al. [ILZ 1980] poursuivent leur procédé d'attaque chimique avec un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique (1HCl:1HNO<sub>3</sub>). Dans leur article, Chang et al. [CHA 2005] font une revue en profondeur des mécanismes d'attaque de surface ainsi que des paramètres influençant l'efficacité de l'« eau régale » (3HCl:1HNO<sub>3</sub>), aussi connu sous son nom latin d'« aqua regia ». Malgré que le matériau étudié en réaction avec la solution acide fortement réactive soit du GaP de type N, l'information fournie s'adapte très bien aux matériaux à base de tellure de bismuth. En définissant les réactions engendrées par le mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique (voir les Équations 2.1 à 2.3), ils arrivent à expliquer pourquoi l'eau régale est plus réactive que les acides chlorhydrique et nitrique utilisés individuellement. La complémentarité entre les ions présents dans la solution permet l'oxydation rapide de la surface (principalement due aux ions NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) suivi de la dissolution de la couche d'oxyde par les ions Cl<sup>-</sup>.



De plus, Chang et al. [CHA 2005] ont remarqué qu'avec le temps, la solution d'eau régale passait du jaune pâle, à l'orangé et finissait par devenir d'un rouge foncé. Ils expliquent ce changement de couleur par la formation de chlorure de nitrosyle (NOCl) dans la solution. Selon les Équations 2.1 et 2.2, le chlorure de nitrosyle peut soit s'échapper de la solution sous forme de gaz ou s'hydrolyser pour générer des ions de nitrite (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) en solution. Par le processus de décomposition du HCl et du HNO<sub>3</sub>, la composition du mélange change dans le temps et, par le fait même, sa réactivité aussi. La Figure 2.15 montre ainsi l'augmentation du taux de dissolution du GaP (jusqu'à 20 fois plus rapide après 2 heures) en fonction du temps d'attente avant l'utilisation de la solution d'attaque. De plus, en diluant la solution d'attaque avec de l'eau, ils

montrent que le taux de dissolution (du GaP dans ce cas-ci) est grandement réduit (voir Figure 2.16).

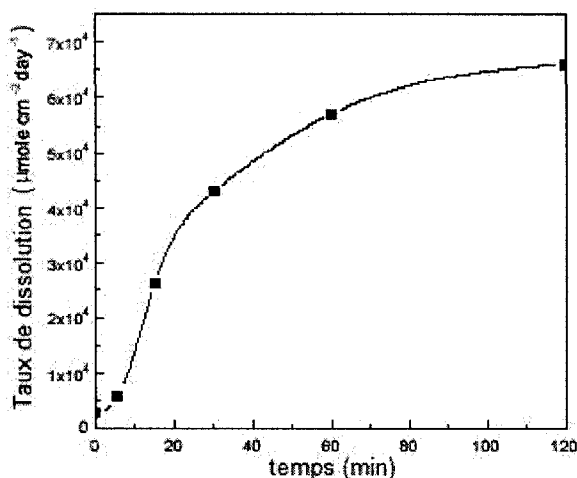


Figure 2.15: Taux d'attaque du GaP en fonction du temps entre la préparation de la solution d'eau régale concentrée et son utilisation pour l'attaque [CHA 2005].

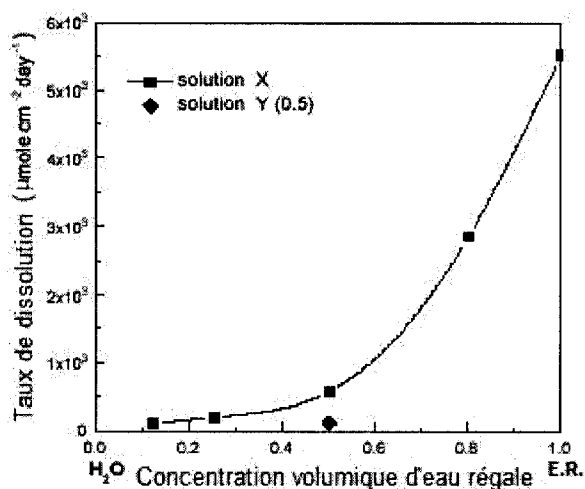


Figure 2.16: Taux d'attaque du GaP en fonction de la concentration volumique de l'eau régale diluée avec de l'eau déionisée [CHA 2005].

Ilzyer [ILZ 1980] mentionne que la réaction complexe du mélange  $1\text{HNO}_3:1\text{HCl}$  aurait le désavantage de générer une oxydation incomplète du tellure et du sélénium ainsi que de former des oxydes ( $\text{TeO}_2$  et  $\text{SeO}_2$ ) peu solubles en surface. Ils suggèrent donc de traiter, par la suite, la



surface avec de l'acide sulfurique concentré. Cet acide assure la dissolution complète du  $\text{TeO}_2$ , du  $\text{SeO}_2$ , du Te et du Se ainsi que des sels oxydés de bismuth et d'antimoine.

La prochaine étape suggérée par Ilzyer [ILZ 1980] est d'utiliser un solvant anhydrique afin que la solution de rinçage ne réagisse pas avec les ions de bismuth et d'antimoine qui sont très sensibles à l'hydrolyse. L'acide acétique glacial ainsi qu'une solution d'acide tartrique aqueux sont utilisés pour rincer la surface des échantillons. Ces solutions ont respectivement la capacité de former des composés complexes solubles avec les ions en surface et de former des composés complexes forts avec les oxydes restants de tellure et de sélénium. Après un rinçage final à l'eau, ils obtiennent une belle surface claire.

### **2.3.3 Bain à ultrasons**

Dans la littérature, trois points positifs ont ressorti de l'utilisation d'ultrasons lors d'attaque chimique. Tout d'abord, l'utilisation d'un bain ultrasonique pour l'attaque d'échantillons de  $\text{CeO}_2$  permet de tripler le taux d'attaque et garde ce taux pratiquement constant dans le temps [KOS 2005]. Ranpura et al. [RAN 1999] mentionnent que le bain ultrasonique est très efficace pour briser l'interaction entre les résidus, mais l'énergie des ultrasons n'est pas suffisante pour déloger tous les résidus avec seulement de l'eau déionisée. Le bain ultrasonique facilite également le détachement des bulles d'hydrogène lors de l'attaque de Si avec une solution de KOH et a pour effet de réduire la rugosité de surface [BAU 1997]. Malgré que ces trois exemples ne sont pas réalisés avec des matériaux thermoélectriques à base de tellure de bismuth, il est logique de s'attendre que l'utilisation d'un bain à ultrasons lors de l'attaque chimique puisse augmenter le taux d'attaque, puisse déloger les particules plus faiblement ancrées et puisse détacher les bulles résultants de la réaction chimique afin de donner un fini de surface homogène.

## **2.4 Barrière de diffusion**

Suite à la préparation de la surface du matériau thermoélectrique, il est nécessaire de recouvrir la surface d'une couche métallique ayant une bonne adhérence, une bonne mouillabilité face aux alliages de brasage ainsi que de bonnes propriétés autant électrique que mécanique. Par contre, l'utilité première de la couche séparant l'alliage de brasage et le matériau

thermoélectrique est sa capacité d'éviter l'interdiffusion des matériaux. Cette barrière de diffusion permet à certains modules thermoélectriques d'être exposés à des températures aussi élevées que 250°C [KIL 1996]. Sans elle, l'alliage de brasage ou le métal formant les jonctions électriques entre les pattes diffuseraient sans problème à l'intérieur du matériau, en affecteraient les propriétés autant mécaniques que thermoélectriques, et pourrait même provoquer un bris complet du module. Par exemple, le cuivre, souvent utilisé comme jonction entre les pattes dû à son excellente conductivité électrique, a un coefficient de diffusion de  $10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s perpendiculairement à l'axe c ( $D_a$ ) et de  $10^{-19}$  m<sup>2</sup>/s le long de l'axe c ( $D_c$ ) à la température ambiante [CAR 1960] dans un monocristal de tellure de bismuth (voir Figure 2.17). De plus, l'étain, un des éléments composant les alliages de brasage, a la caractéristique de diffuser rapidement dans le tellure de bismuth en générant des pores à la jonction [HAS 1997]. Wada et al. [WAD 1990] ont aussi démontré l'interdiffusion entre le cuivre et l'étain. L'alliage de brasage peut donc servir de milieu de transport du cuivre jusqu'au matériau thermoélectrique.

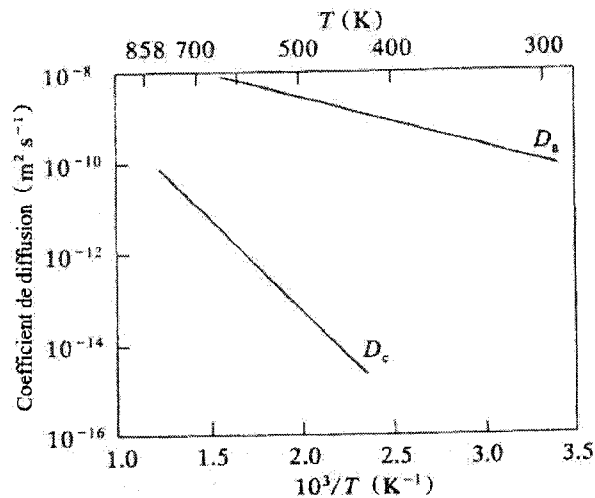


Figure 2.17: Coefficient de diffusion du cuivre dans le tellure de bismuth [CAR 1960].

#### 2.4.1 Couche de nickel utilisée comme barrière de diffusion

Beaucoup de fabricants de modules thermoélectriques utilisent une couche de nickel comme barrière de diffusion [MAR 1995]. Les articles de Ritzer [RIT 1997] et de Redstall [RED 1995] font remarquer que les bris des modules surviennent généralement à la jonction électrique et sont

caractérisés par une barrière de diffusion inefficace. Ils soulèvent donc des doutes sur la capacité du nickel d'agir comme barrière de diffusion pour des applications où les modules Peltier sont exposés à des températures s'approchant de 200°C. Il est aussi possible de trouver dans la littérature des exemples où la couche de nickel peut offrir une protection suffisante à des températures relativement élevées. Par exemple, Wang et Yu [WAN 2001] rapporte qu'ils utilisent une couche de nickel comme barrière de diffusion pour des modules Peltier conçus pour fonctionner à des températures d'opération allant jusqu'à 150°C. La couche de nickel utilisée par Wada et al. [WAD 1990] limite la diffusion de l'alliage de brasage et du cuivre lors de cycles thermiques où la température de l'échantillon s'élève à 170°C, mais elle n'est pas efficace lorsque la température monte à 200°C. Dans le cadre de cette maîtrise, il est donc intéressant de vérifier, lorsque le nickel est déposé de façon convenable et avec une épaisseur raisonnable, quelle est sa capacité d'agir comme barrière de diffusion.

Comme barrière de diffusion, la couche de nickel doit limiter la diffusion de l'alliage de brasage, d'un côté, et des éléments constituant l'alliage thermoélectrique Bi-Sb-Te-Se, de l'autre. Dans la littérature, seul l'article de Neuhaus et Herzig [NEU 1989], mentionnant les coefficients de diffusion de quelques-uns de ces éléments chimiques à l'intérieur du nickel, a été trouvé. À la Figure 2.18, les courbes d'Arrhénius du Sn (présent dans les alliages de brasage), du Sb et du Te montrent que, parmi ces trois éléments, le Te diffuse le plus rapidement dans le Ni. En comparaison avec les coefficients de diffusion du cuivre dans le  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , la diffusion de ces éléments à l'intérieur du nickel est plus de huit ordres de grandeur plus lente. Pour des températures inférieures à 0,6 fois la température de fusion, la diffusion à l'intérieur de matériaux polycristallins se fait pratiquement exclusivement le long des joints de grains [NEU 1989]. Avec une température de fusion de 1453°C, la diffusion à l'intérieur d'une couche de Ni polycristalline se fait principalement aux joints de grains pour des températures inférieures à 900°C.

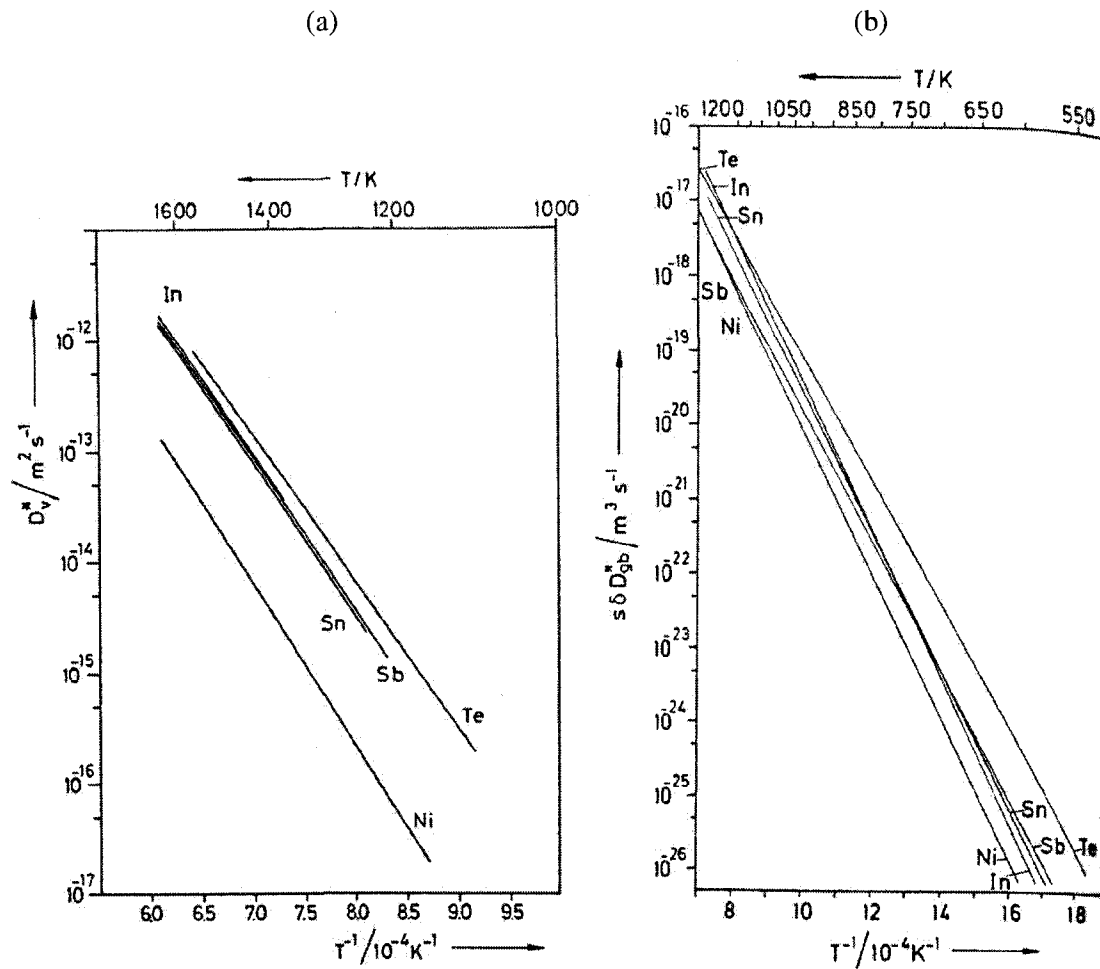


Figure 2.18: Courbe d'Arrhenius de la diffusion de différents éléments chimiques (Sn, Sb, Te) à l'intérieur du nickel : (a) diffusion volumique et (b) diffusion au joint de grain [NEU 1989].

#### 2.4.2 Plaquage de couches de nickel

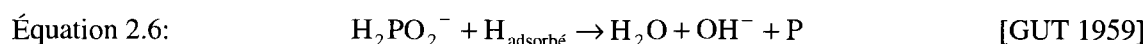
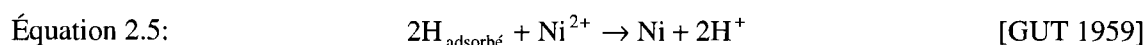
Pour déposer des couches relativement épaisses de nickel (quelques micromètres), les procédés de plaquage sont les plus utilisés. Le plaquage de nickel peut se faire avec ou sans l'utilisation de courant électrique. Dans le cas du plaquage avec courant (ou électrolytique), le matériau à recouvrir sert de cathode. Par contre, il est aussi possible avec des solutions spécifiques de plaquer la surface de certains matériaux sans l'utilisation de courant et ce, de façon autocatalytique. McDonald [MCD 1990] mentionne qu'en général les techniques de recouvrement de surface n'utilisant pas de courant (autocatalytique) donnent des dépôts plus

uniformes, moins poreux ainsi que de meilleures propriétés chimiques et électriques. De plus, cette méthode a comme avantages de n'utiliser aucun montage nécessitant l'application de courant et que le recouvrement peut se faire sur la surface de matériaux non conducteurs. Dans le cas spécifiques des matériaux thermoélectriques à base de tellure de bismuth, Wang et Yu [WAN 2001] mentionnent que les plaquages autocatalytiques réalisés donnent une couche de nickel homogène, n'engendrent aucune discontinuité et permettent une grande efficacité de production. De plus, en production de masse, les étapes de fabrication sont simples et peu coûteuses [LI 2005, SOH 2004A].

McDonald [MCD 1990] décrit le plaquage autocatalytique comme la réduction de cations métalliques à l'intérieur d'une solution aqueuse. Cette réaction de réduction (du nickel, dans ce cas-ci) ne peut se produire qu'en présence d'une surface catalytique. Dans le cas des alliages thermoélectriques étudiés, l'utilisation d'une étape d'activation est nécessaire car ils ne sont pas catalytiques. Ascheulov et Romanyuk [ASC 2004] font référence à un prétraitement de la surface en trempant leurs échantillons dans une solution de chlorure de palladium ( $\text{PdCl}_2$ ). En plus de cette couche d'activation, ils agitent leur solution de plaquage en présence d'aluminium. Khoperia et al. [KHO 1997] suggère un prétraitement avec une solution de chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_2$ ) pour favoriser l'adsorption d'ions de palladium qui sont réduits par la suite lors de leur réaction avec l'hypophosphite de sodium ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) utilisé dans la solution de plaquage autocatalytique de nickel. Cette réaction augmente l'activité catalytique à la surface du substrat (de verre et de quartz dans le cas présent) en relation avec la réduction des ions de nickel venant se déposer. Comme autre possibilité, McDonald [MCD 1990] propose, comme méthode pour démarrer la réaction, d'utiliser un contact électrique avec une pièce préalablement plaquée ou de faire passer un courant pendant seulement quelques secondes afin de déposer une couche initiale de nickel. Dans ce dernier cas, les parois du récipient contenant la solution ou une anode de nickel peuvent être utilisées comme électrode positive. Par la suite, sans courant, la réaction se perpétuera grâce aux propriétés autocatalytiques du nickel recouvrant la surface.

Lors du processus de plaquage, plusieurs paramètres ont un impact sur le déroulement de la réaction chimique et sur la qualité de la couche de nickel à obtenir. Voici une liste d'éléments qui peuvent se retrouver dans la solution de plaquage afin d'engendrer une réaction continue et d'obtenir un revêtement de bonne qualité [MCD 1990] : une source d'ions de nickel, un agent réducteur, une solution tampon, des agents mouillants, des agents complexants, des accélérateurs

de réaction, des stabilisateurs ainsi que des modérateurs. Les ions de nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) peuvent être insérés dans la solution à partir de différents sels. Leur concentration a une influence sur le taux de dépôt, le fini de surface ainsi que les propriétés de la couche formée. Dans la majorité des solutions de plaquage qui se retrouve sur le marché, l'agent réducteur est constitué d'hypophosphite de sodium ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ). Le nickel en solution ( $\text{Ni}^{2+}$ ) peut être réduit pour former la couche métallique ( $\text{Ni}^0$ ) à la surface de l'échantillon à plaquer (voir les Équations 2.4 et 2.5). En général, ces solutions ont une vitesse de dépôt plus élevée, sont plus stables et donnent à la couche plaquée des propriétés physiques supérieures. Par contre, le phosphore vient contaminer la couche de nickel (voir Équation 2.6). Les couches de nickel formées sont donc composées entre 2% et 15% massique de phosphore.



L'acidité de la solution influence le taux de déposition et les propriétés physiques de la couche déposée. Entre autre, Young et al. [YOU 2001] ont remarqué qu'en augmentant le pH de la solution, la rugosité et la taille des grains augmentaient (voir Figure 2.19), tandis que la concentration de phosphore à l'intérieur de la couche de nickel plaquée diminuait. La solution tampon sert à stabiliser l'acidité de la solution qui peut aller, selon le type de mélange, d'un pH de 4 jusqu'à s'approcher de 7.

Il faut aussi mentionner que lors de la réaction de plaquage, des bulles d'hydrogène se forment et peuvent adhérer à la surface (voir Équation 2.4). Pour éviter qu'elles ne collent à la surface en limitant ainsi le dépôt de nickel à ces endroits, un agent mouillant peut être utilisé. Par la suite, d'autres éléments peuvent être ajoutés afin de s'assurer de la constance de la vitesse de dépôt lors du processus de plaquage. Ils permettent également de conserver la solution pendant un certain temps sans en affecter la qualité.

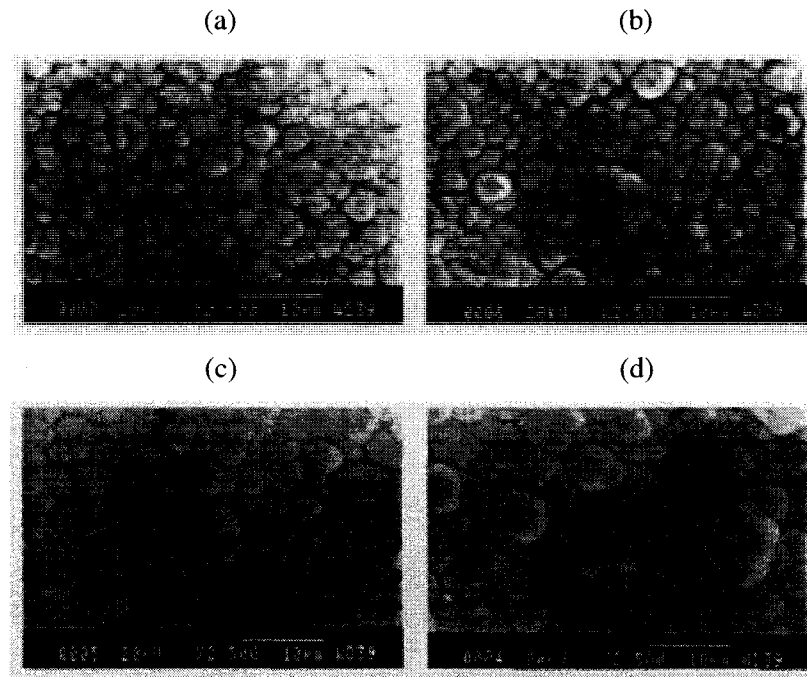


Figure 2.19: Morphologie des couches de nickel plaquées autocatalytiquement sur un substrat de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en utilisant des solutions ayant des pH de (a) 3,9, (b) 4,0, (c) 5,2 et (d) 6,0 [YOU 2001].

Outre la composition de la solution de plaquage, d'autres paramètres sont à surveiller. Parmi ceux-ci, la température de la solution a un impact majeur. Généralement, la plage d'utilisation varie entre  $80^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$  avec un intervalle de  $\pm 3^\circ\text{C}$  aux alentours de la température optimale [MCD 1990]. Vu que la réaction est thermiquement activée, la vitesse de dépôt augmente en augmentant température. De plus, la concentration de phosphore à l'intérieur de la couche plaquée diminue en augmentant la température.

Gawrilov [GAW 1973] a défini une série de facteurs qui influencent entre autre le taux de déposition. Des paramètres aussi simples que le rapport surface/volume des échantillons à plaquer et la vitesse d'agitation doivent être considérés. Par exemple, l'agitation de la solution permet d'évacuer l'hydrogène se formant à la surface de l'échantillon à plaquer. De cette façon, les fluctuations de pH de la solution près de la surface sont évitées [WEI 1991] et la concentration de phosphore à l'intérieur de la couche en est ainsi homogénéisée.

Dans la littérature, plusieurs épaisseurs de nickel sont utilisées comme barrière de diffusion. Kacsich [KAC 1998] mentionne que des épaisseurs de nickel entre 3  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$  sont généralement utilisées avec les modules Peltier. Les modules présentés par Wang [WAN 2001] utilisent justement des épaisseurs de 3  $\mu\text{m}$  de nickel déposées de façon autocatalytique utilisant une solution à base de phosphate comme agent réducteur. De leur côté, Wada et al. [WAD 1990] ont choisi des épaisseurs de nickel de 2 à 3  $\mu\text{m}$  (déposé à 90°C avec une vitesse d'environ 0,3  $\mu\text{m}/\text{min}$ ) car elle permettait d'optimiser la résistance mécanique des contacts sur les alliages de Bi-Te. Par contre, Semenyuk et Antonenko [SEM 2007] n'ont obtenu aucune différence significative de la résistance mécanique en traction pour des pattes constituées de couches de nickel de 3,7  $\mu\text{m}$  à 5,8  $\mu\text{m}$ . En exposant de façon continue des modules à une température de 135°C, ils ont également vérifié l'efficacité des couches de nickel comme barrière de diffusion. Selon leurs résultats (voir Figure 2.20), une épaisseur minimale de nickel de 3  $\mu\text{m}$  est nécessaire afin de limiter l'augmentation de la résistance électrique et la détérioration des propriétés thermoélectriques.

#### 2.4.3 Propriétés des couches de nickel

La structure cristalline du nickel est cubique face centrée [WEI 1991]. La taille des grains obtenus est généralement comprise entre 15 Å et 100 Å [GAW 1973]. Dans leurs articles [SOH 2004A, SOH 2004B], Sohn et al. font ressortir le lien entre la microstructure et la concentration de phosphore dans la couche de nickel plaquée. À faible concentration de phosphore (4,6% massique de phosphore dans le cas étudié), la couche serait nanocristalline, tandis qu'avec une forte concentration en phosphore (13% dans le cas étudié), elle deviendrait complètement amorphe. Selon le diagramme de phase Ni-P de la Figure 2.21, pour des concentrations massiques de phosphore inférieures à 15%, la couche de nickel devrait être constituée à l'équilibre de nickel pure et de composés intermétalliques  $\text{Ni}_3\text{P}$ . Cependant, lors du plaquage, un alliage métastable sursaturé [WEI 1991] est obtenu. Le phosphore est donc distribué de façon relativement uniforme à l'intérieur de la couche.



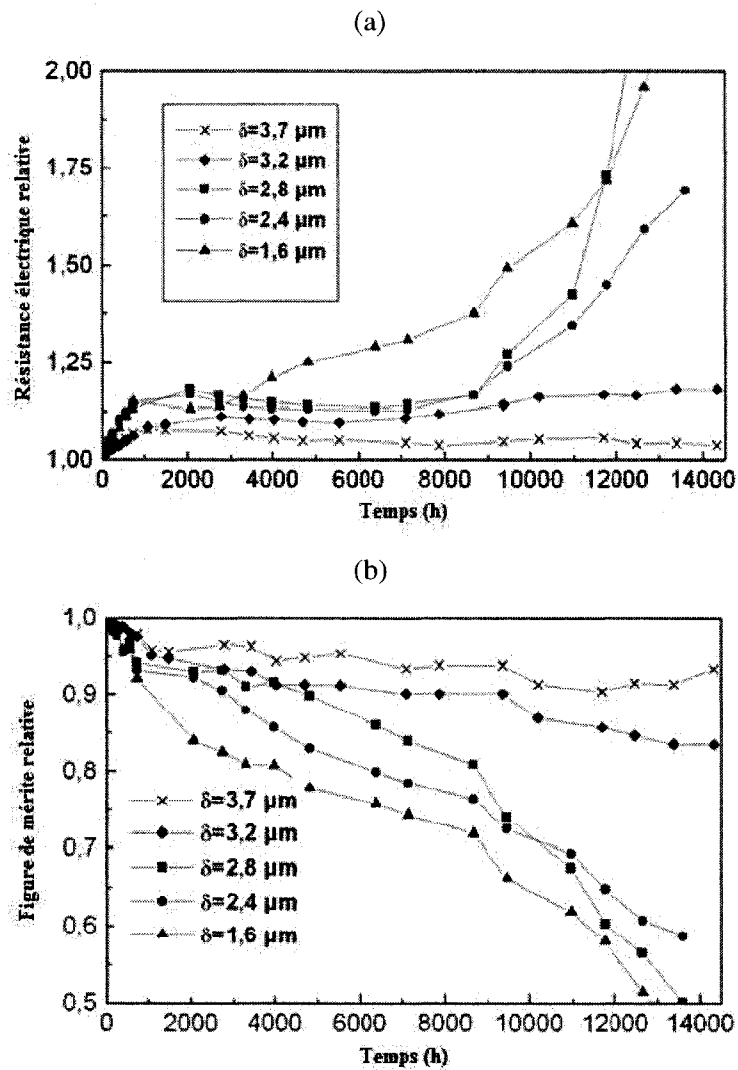


Figure 2.20: (a) Résistance électrique relative et (b) figure de mérite relative ( $Z$ ) en fonction du temps d'exposition à 135°C pour des modules ayant des pattes recouvertes de différentes épaisseurs de nickel [SEM 2007].

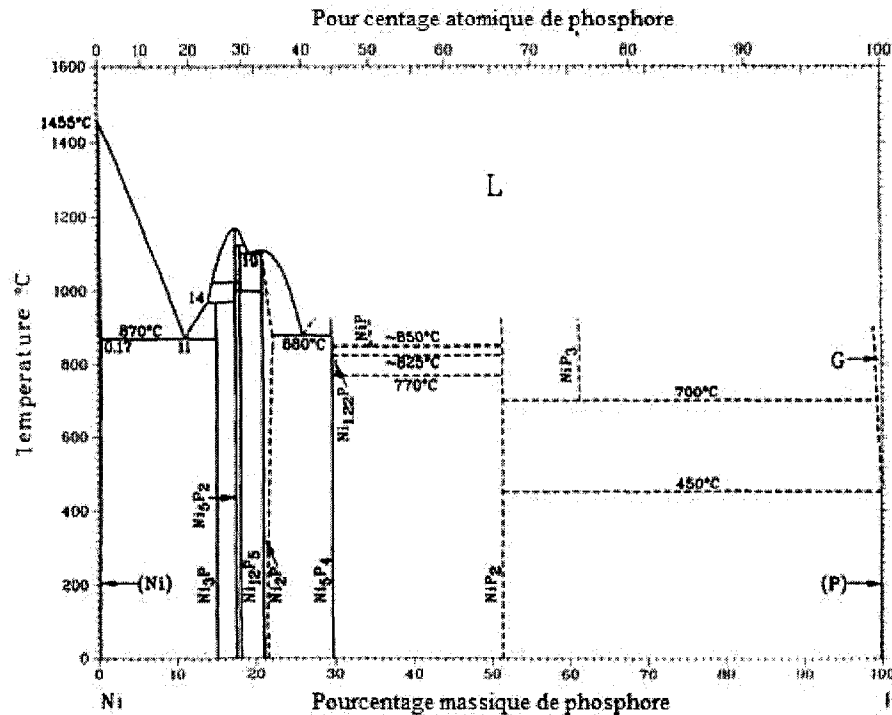


Figure 2.21: Diagramme de phase Ni-P [ASM 2].

Malgré que les paramètres physiques trouvés dans la littérature varient grandement d'une source à l'autre, ils sont utiles à titre comparatif avec les propriétés des alliages à base de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Les couches de nickel déposées par plaquage autocatalytique sont considérées comme étant peu ductiles, relativement dures et fragiles [WEI 1991]. Une caractéristique importante des couches de nickel plaquées est leur forte rigidité. Des valeurs de modules de Young variant entre 48 GPa et 207 GPa sont tirées de la littérature [SAN 2005]. Le coefficient de dilatation thermique varie également grandement en fonction de la concentration de phosphore (voir Figure 2.22). En comparaison avec les coefficients de dilatation thermique des alliages Bi-Sb-Te-Se (voir section 2.1.4), les valeurs sont plus élevées pour les couches de nickel ayant des concentrations massiques de phosphore de moins de 8% tandis qu'elles sont comparables ou plus basses à des concentrations de P plus élevées. Lors du refroidissement de la couche de nickel après plaquage, l'écart entre les propriétés de la couche de nickel et du matériau thermoélectrique peuvent induire des contraintes considérables à l'intérieur de l'échantillon. Pour de faibles concentrations de phosphore, la contraction plus rapide de la couche de nickel engendre des contraintes de compression à l'intérieur du matériau thermoélectrique. Une autre source de contrainte est le

mode de croissance par îlots (voir Figure 2.19). À une certaine épaisseur, les îlots se joignent ce qui peut engendrer des contraintes à l'intérieur de la couche de nickel [WEI 1991]. La résistance mécanique des couches de nickel est toujours supérieure à celle du matériau thermoélectrique dépassant même les 700 MPa pour des concentrations en P supérieures à 7%. Ce type de couche peut donc être utilisé pour la fabrication des modules thermoélectriques sans limiter leur résistance mécanique. Selon Weil et Parker [WEI 1991], la conductivité thermique des couches de nickel plaquées autocatalytiquement est plus faible que celles plaquées électrolytiquement (soit respectivement environ 6 W/m·K et 80 W/m·K), tandis que, contrairement à ce que McDonald [MCD 1990] prétend, la résistance électrique serait plus élevée en prenant des valeurs entre  $0,5 \mu\Omega\cdot\text{m}$  et  $0,9 \mu\Omega\cdot\text{m}$ .

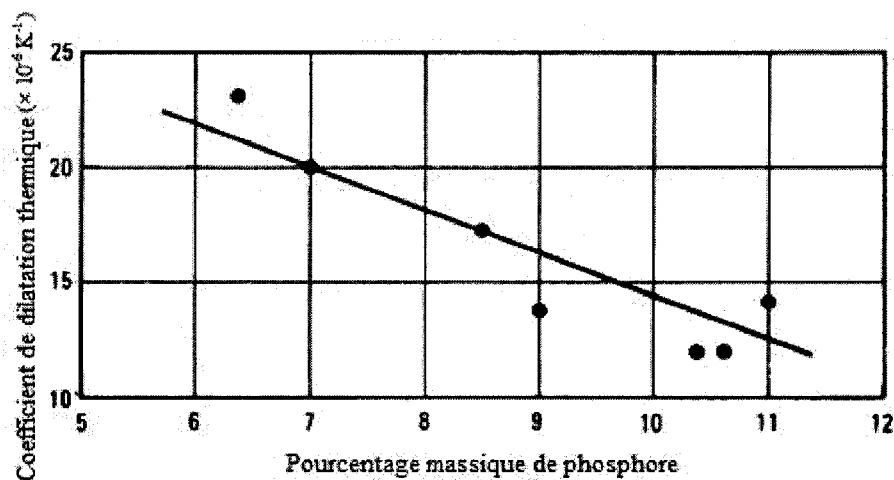


Figure 2.22: Coefficient de dilatation thermique en fonction de la concentration de phosphore dans la couche de nickel [ASM 5].

#### 2.4.4 Traitement thermique de la couche de nickel

Un traitement thermique de la couche de nickel provoque la formation de composés intermétalliques  $\text{Ni}_3\text{P}$  en consommant le phosphore de l'alliage sursaturé initial. Sohn et al. [SOH 2004B] mentionnent que la température de cristallisation dépend de la concentration de phosphore dans la couche de nickel. Elle se produirait entre  $300^\circ\text{C}$  et  $450^\circ\text{C}$  pour des concentrations massiques de 1,9% à 13,6% de P. Par contre, la réaction avec d'autres couches (comme une couche d'alliage de brasage) pourrait réduire cette température de cristallisation à près de  $200^\circ\text{C}$ . Selon McDonald [MCD 1990], les composés intermétalliques de  $\text{Ni}_3\text{P}$

commencent à précipiter à des températures supérieures à 200°C. Cette formation de précipités a pour effet d'augmenter la dureté de la couche ainsi que de causer une certaine perte de ductilité. Un phénomène de contraction peut aussi accompagner le durcissement de la couche pouvant ainsi engendrer des contraintes en tension à l'intérieur de la couche de nickel [WEI 1991].

Osvenskii et al. [OSV 2001A, OSV 2001B, OSV 2002] ont étudié les mécanismes causant la perte d'adhésion de la couche de nickel avec les matériaux thermoélectriques à base de tellure de bismuth. Les couches de nickel ont été déposées par plaquage autocatalytique sur une surface affectée mécaniquement obtenue après usinage par électro-érosion (EDM). Dans le cas du matériau de type N, les composés Ni-P, Ni-Te et Ni-Te-Se sont détectés par diffraction des rayons X directement après le plaquage autocatalytique à 90°C [OSV 2001A]. La Figure 2.23a montre l'interdiffusion du Bi, du Te, du Se et du Ni directement après le plaquage. Dans le cas du type P, afin de recristalliser la couche affectée mécaniquement, Osvenskii et al. [OSV 2001B] suggèrent de réaliser un traitement thermique à des températures entre 300°C et 400°C après un premier plaquage de Ni d'une épaisseur de 1 µm à 2 µm pour obtenir un niveau d'adhésion satisfaisant. Par la suite, une seconde couche de Ni est plaquée afin d'obtenir une épaisseur totale de 2 µm à 5 µm. Cette procédure résulte en la distribution des éléments présentée à la Figure 2.23b. Dans leur procédé de fabrication de module thermoélectrique, Ascheulov et al. [ASC 2004] utilisent une étape de recuit qui permettrait de réduire la quantité de défauts dans la couche de nickel, de réduire les contraintes internes et d'accroître les liaisons entre le nickel et le matériau thermoélectrique. Après un recuit de 10 heures sous l'effet d'un champ magnétique constant et de pulses électriques, la résistance mécanique des contacts passe d'environ 1 MPa à 14,5 MPa. De plus, à l'aide de cette technique, ils obtiennent de faibles résistances électriques de contact de l'ordre de  $10^{-10} \Omega \cdot m^2$ . La cristallisation et la formation de composés intermétalliques  $Ni_3P$  serait la cause de la réduction de la résistance électrique de la couche de nickel lors du traitement thermique [WEI 1991].

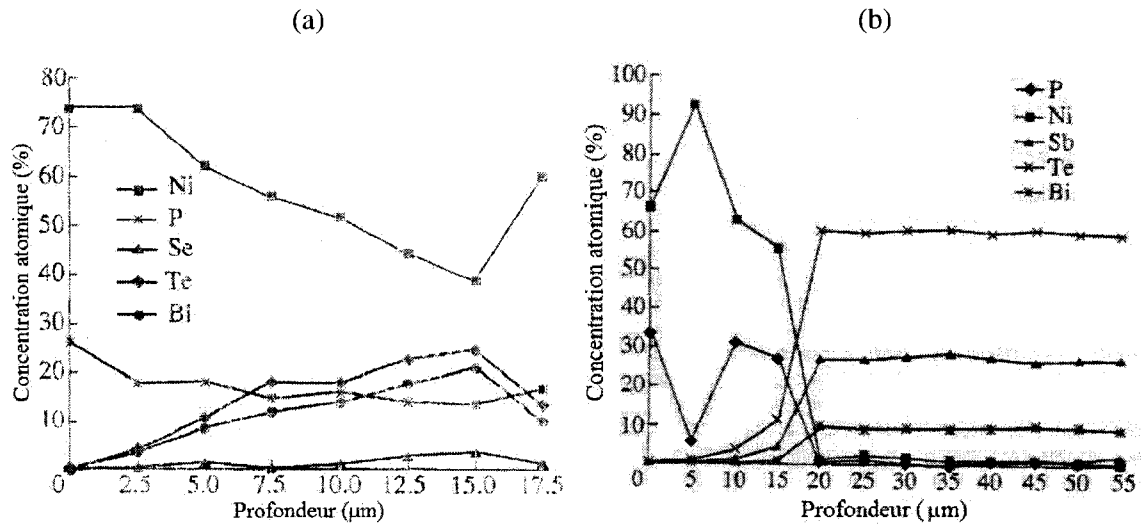


Figure 2.23: Distribution de la concentration des éléments chimiques à l'interface entre la barrière de diffusion et le matériau thermoélectrique (a) de type N [OSV 2001A] et (b) de type P [OSV 2001B].

Les revêtements de nickel sont généralement utilisés à cause de leur résistance à la corrosion. Par contre, le mécanisme de passivation de la surface de nickel, qui se fait par la formation d'une couche mince d'oxyde, nuit au mouillage de l'alliage de brasage [LEE 1994] réalisé à l'étape subséquente. Young [YOU 2001] mentionne que lors d'un traitement thermique à l'air libre à 350°C, une couche d'oxyde (NiO) se forme spontanément à la surface. À la température de la pièce, une mince couche d'oxyde se forme, en moins de 15 minutes [LI 2005], compliquant ainsi l'étape de mouillage. Pour contrer ce problème, il est possible de déposer une mince couche d'or (environ 50 nm) pour protéger la surface ou d'utiliser un fondant pour éliminer la couche d'oxyde formée.

## 2.5 Mouillage de la surface

Le recouvrement de la surface par l'alliage de brasage est une autre étape importante dans la fabrication de modules thermoélectriques. Avec sa température de fusion relativement faible, l'alliage de brasage utilisé servira à compléter les contacts entre les matériaux thermoélectriques et le circuit électrique défini sur les plaques céramiques. Lors du développement du procédé, il faut s'assurer que l'alliage de brasage recouvre de façon homogène la surface. De plus, selon le procédé choisi, des phénomènes d'interdiffusion peuvent se produire et ainsi affecter la

composition et les propriétés des différentes couches. Il faut donc s'assurer que la barrière de diffusion utilisée supporte les étapes de mouillage se déroulant à des températures entre 200°C et 350°C.

### **2.5.1 Techniques de recouvrement de la surface par un alliage de brasage**

Différentes techniques peuvent être utilisées pour recouvrir la surface d'un alliage de brasage. Sohn et al. [SOH 2004A] ont vérifié l'impact de la méthode de déposition sur la qualité de l'empilement des couches constituant les contacts électriques. Les contacts faits par électroplaquage auraient une meilleure adhérence que ceux réalisés par préforme; alors que l'utilisation de pâte à braser causerait le plus de problèmes de décollement des composés intermétalliques formés à l'interface entre l'alliage de brasage et la barrière de diffusion de nickel. Selon Wang et al. [WAN 2001], l'utilisation d'une technique d'électroplaquage permettrait d'éviter les effets négatifs de la trempe sur les performances et les propriétés mécaniques de leurs modules thermoélectriques. Comme autres avantages, les couches obtenues auraient une bonne adhérence avec une épaisseur uniforme et une composition stable. Par contre, dans l'industrie des composantes électroniques, le brasage est très utilisé à cause de sa simplicité, son faible coût et sa fiabilité [LEE 1994]. Lorsque la méthode est maîtrisée, la trempe dans l'alliage de brasage permet de laisser une couche uniforme sur les contacts électriques [LEE 1994].

### **2.5.2 Paramètres influençant la qualité du mouillage**

La surface exposée lors du mouillage par trempe influence la capacité de recouvrement de l'alliage de brasage. Young et al. [YOU 2001] mentionnent que la rugosité de la surface de nickel a un impact sur sa mouillabilité. Une surface très rugueuse aurait pour effet de réduire la vitesse de mouillage et d'augmenter l'angle de contact. La mouillabilité est également influencée par la concentration de phosphore à l'intérieur de la couche de nickel. Les études réalisées dans ce domaine ne s'accordent cependant pas sur la plage idéale. Les meilleurs brasages sont obtenus à basse concentration de phosphore pour Feldstein [FEL 1979], aux alentours de 7% massique de P pour Aoki [AOK 1987], à concentration élevée pour Young [YOU 2001]. À la section 2.4.4, il est mentionné que le traitement thermique de la couche de nickel forme des composés intermétalliques de  $\text{Ni}_3\text{P}$ . Ces composés formés en surface affectent la mouillabilité.

Selon Young et al. [YOU 2001], malgré que l'étain pur et l'alliage Sn-Ag recouvrent bien la surface avant un recuit à 350°C, après un recuit de 1 à 3 heures, les alliages étudiés ne mouillaient plus la surface. Vu que les alliages de brasage ne peuvent mouiller un matériau isolant [LEE 1994], l'utilisation de fondant est très répandue pour éliminer la couche d'oxyde se formant en surface. Par contre, à partir d'une certaine température ou d'un certain temps d'exposition à température élevée, le fondant brûle [KAN 2005] et ne laisse que des résidus [RIZ 2005]. Il perd ainsi ses propriétés et peut même nuire au mouillage de la surface.

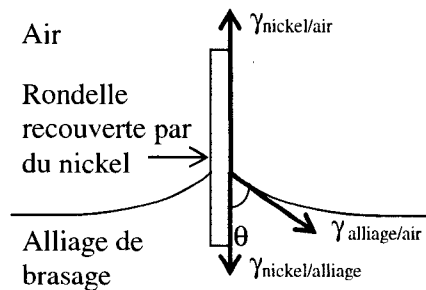


Figure 2.24: Schéma du processus de mouillage indiquant les tensions de surface ( $\gamma$ ) en jeu et l'angle de contact résultant ( $\theta$ ).

Les alliages de brasage n'ont pas tous la même facilité à mouiller les surfaces. Avec leur faible tension de surface ( $\gamma$ ), les alliages avec plomb sont reconnus pour leur excellente capacité de mouillage vu le faible angle de contact ( $\theta$ ) généré (voir Figure 2.24). De plus, dû à leur faible écart de température entre le solidus et le liquidus, à leur faible température de fusion (183°C à l'eutectique [ASM 3]), à leur résistance mécanique acceptable (51,7 MPa à l'eutectique [ASM 2]), leur faible résistivité électrique (145 nΩ·m à l'eutectique [ASM 2]) ainsi qu'à leur faible coût [ZAK 1971, RIZ 2005], les alliages de brasage les plus utilisés en électronique sont à base de Sn-Pb. Dans la fabrication des modules thermoélectriques, ce sont les alliages 63%Sn-37%Pb et 58%Bi-42%Sn qui sont les plus utilisés [MAR 1995]. Par contre, le plomb est un matériau toxique. Dû au risque pour la santé et l'environnement, l'Union européenne a décrété que, depuis le 1<sup>er</sup> juillet 2006, les nouveaux équipements électriques et électroniques mis sur le marché ne peuvent contenir de plomb [PAR 2003]. Comme alternative, une vaste gamme d'alliages de brasage sans plomb est développée. En étudiant le comportement de différents alliages de brasage exposés à des cycles thermiques, Zakraysek [ZAK 1971] mentionne que les

alliages Sn-Sb sont ceux qui supporte le mieux les températures relativement élevées (pouvant aller jusqu'à 200°C). L'ajout de 5% massique d'antimoine à l'étain augmente la température de fusion à près de 250°C. Avec une résistivité électrique de 145 nΩ·m [ASM 2] et une résistance mécanique de 40,7 MPa [ASM 2], cet alliage est utile lorsque les modules thermoélectriques sont exposés à des températures que ne peuvent supporter les alliages avec plomb. Des propriétés mécaniques élevées ont été obtenues par Vasilevskiy et al. [VAS 2006] en utilisant l'alliage 95%Sn-5%Sb avec les matériaux thermoélectriques à base de tellure de bismuth.

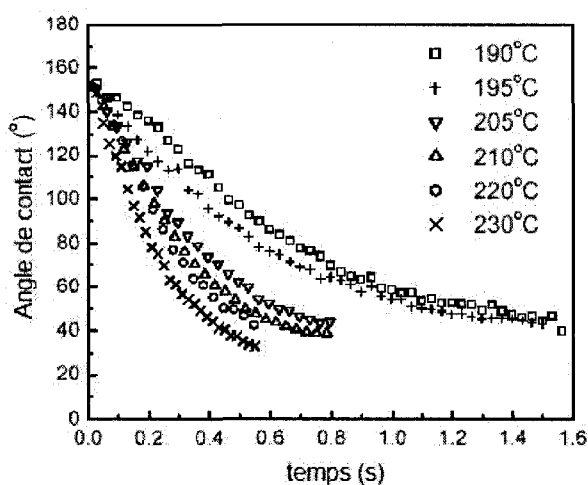


Figure 2.25: Variation de l'angle de contact entre une goutte de 63%Sn-37%Pb et une surface d'or en fonction du temps pour différentes températures [KAN 2005].

Les recherches de Kang et al. [KAN 2005] montrent que l'augmentation de la température joue un rôle clé dans la vitesse de mouillage. Ils expliquent cette relation par l'augmentation de la réactivité entre l'alliage et le substrat, l'augmentation de la diffusion des éléments, la diminution de la viscosité de l'alliage, la réduction de la tension de surface, et l'augmentation du mouvement des molécules près du triple point de contact (soit la jonction entre l'alliage de brasage, la surface mouillée et l'environnement extérieur). Pour démontrer ce phénomène, la Figure 2.25 représente l'évolution de l'angle de contact entre une goutte de 63%Sn-37%Pb et une surface d'or. La goutte passe d'un angle de contact initial de 180°, où il n'y a pas de mouillage, jusqu'à un angle de contact de 7° à l'équilibre obtenu par Kang et al. [KAN 2005]. Le fait que l'angle de contact final soit si petit montre que l'alliage Sn-Pb a une excellente mouillabilité. À 230°C, la vitesse de mouillage est de plus de 2 mm/s au début du processus



(voir Figure 2.26). Selon Li et al. [LI 2005], le mouillage se réalise en moins de 1,17 s lorsqu'il se déroule correctement lors de la trempe.

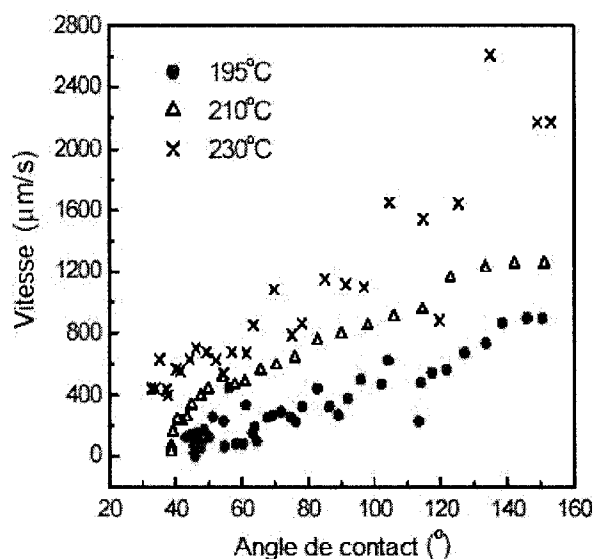


Figure 2.26: Variation de la vitesse du triple point de contact en fonction de l'angle de contact [KAN 2005].

Pour la fabrication de module thermoélectrique, Wang et Yu [WAN 2001] utilisent des couches plaquées de Sn-Pb de 10 µm pour le type P et 6 µm pour le type N. Le contrôle de l'épaisseur est important car Ritzer et al. [RIT 1997] ont décelé qu'un excédent d'alliage pouvait engendrer un problème d'amoncellement lors du brasage des pattes sur le circuit électrique défini sur les plaques céramiques.

### 2.5.3 Phénomènes d'interdiffusion

Lee et Lin [LEE 1994] se sont intéressés au mécanisme de diffusion lorsqu'une couche de nickel est exposée à un alliage de brasage. À l'aide d'un marqueur de tungstène, ils ont étudié la diffusion de l'alliage de brasage 63%Sn-37%Pb à l'intérieur d'une couche de nickel lors de la trempe. L'analyse Auger du profil de concentration d'étain et de nickel selon la profondeur montre l'étain diffusant majoritairement à l'intérieur de la couche de nickel (voir Figure 2.27). Afin de comparer le comportement avec différents alliages de brasage, Rizvi et al. [RIZ 2005]

ont exposé une couche de nickel à des alliages de Sn-Pb et Sn-Ag-Cu-Bi. Face à ces alliages, aucune trace de Pb, Ag et Bi n'a été détectée à l'interface entre l'alliage et la couche de nickel.

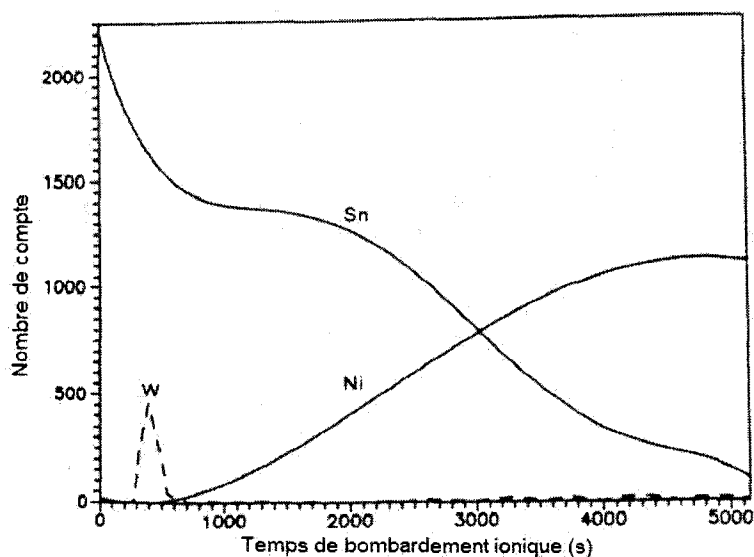


Figure 2.27: Profil de la distribution de Sn et de Ni en comparaison avec le marqueur de W pour un échantillon Al/Ni-P/W brasé à 250°C durant 6 s [LEE 1994].

Young [YOU 2001] et Sohn [SOH 2004A, SOH 2004B] ont étudié la diffusion de l'étain en fonction de la concentration de phosphore dans la couche de nickel. Comme dans les études de la mouillabilité en fonction de la concentration de phosphore, les résultats ne sont pas pareils d'un groupe à l'autre. Selon Young et al. [YOU 2001], la diffusion est moindre avec une concentration massique de phosphore de 6% comparativement avec une concentration de 9,2%. Ils relient cette diffusion accentuée au fait que les couches contenant une plus grande concentration de phosphore étaient moins denses et laissaient ainsi un passage plus facile pour la diffusion de l'étain. De leur côté, après un recuit de 30 min à 250°C, Sohn et al. [SOH 2004A] ont obtenu une pénétration de 5  $\mu\text{m}$  d'étain dans les couches de nickel contenant 4,6% et 13% massique de phosphore, tandis qu'avec une concentration de 9%, la diffusion de l'étain n'était pas détectée. Ils suggèrent donc une concentration massique de phosphore entre 6% et 9% dans la couche de nickel afin d'avoir une barrière de diffusion la plus efficace possible.

### 2.5.4 Formation de composés intermétalliques

Dû à l'exposition à des températures relativement élevées lors du mouillage (entre 165°C et 240°C), Young et al. [YOU 2001] ont détecté un enrichissement en phosphore à l'interface entre la couche de nickel et l'alliage de brasage 58%Bi-42%Sn. Après un recuit de 10 minutes à 250°C de la couche de nickel recouverte par un alliage 96,5%Sn-3,5%Ag, Sohn et al. [SOH 2004A] ont mesuré que la concentration de phosphore à l'interface pouvait monter jusqu'à un pourcentage atomique de 33%. Ils considèrent donc qu'il n'y aurait pas simplement les composés intermétalliques  $\text{Ni}_3\text{P}$  qui se formeraient, mais bien qu'ils pourraient se transformer en  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  et  $\text{Ni}_2\text{P}$  (voir Figure 2.21). La réaction à l'interface entre l'étain et la couche Ni-P cristallisé formerait également une couche nanocristalline de  $\text{Ni}_5\text{Sn}_3\text{P}_2$ . Sohn et al. [SOH 2004B] montrent également la formation de couches plus épaisses de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  et riche en P en augmentant l'épaisseur de la couche de Sn. Plusieurs types d'intermétalliques, tel que  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  et  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ , ont été détectés à l'interface Ni/Sn (voir Figure 2.28). L'intermétallique le plus souvent rencontré est le  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ . Selon Lee et al. [LEE 1994], il serait plus stable que les autres et serait thermodynamiquement le premier à se former à l'interface entre le nickel et l'alliage de brasage. Malgré que la formation de ces intermétalliques soit inévitable à la température de fusion des alliages de brasage, leur fragilité ainsi que leur tendance à se détacher pour se retrouver à l'intérieur de l'alliage de brasage pourrait nuire aux propriétés mécaniques des contacts électriques. Rizvi et al. [RIZ 2005] ont détecté que l'utilisation d'un alliage fortement concentré en étain (95,7%Sn-2,8%Ag-1,0%Bi-0,5%Cu, dans ce cas-ci) formait une couche d'intermétalliques plus épaisse qu'avec du 63%Sn-37%Pb. Sohn et al. [SOH 2004A, SOH 2004B] ont remarqué que le détachement des intermétalliques était influencé par la méthode de déposition de l'alliage de brasage (Sn-Ag, dans ce cas-ci), par la concentration de phosphore dans la couche de nickel et par le temps d'exposition à température relativement élevée.

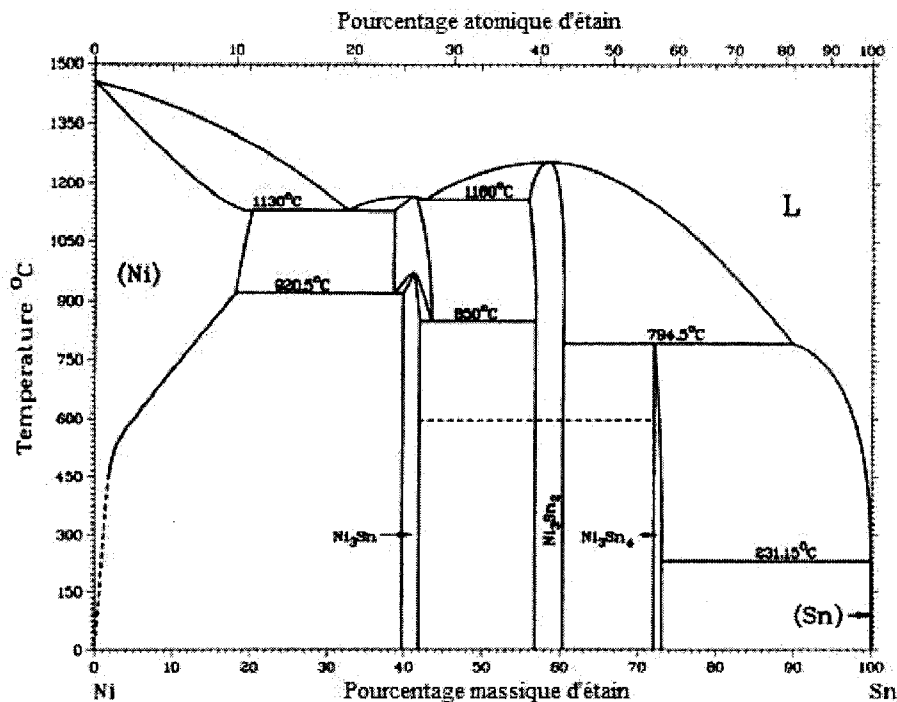


Figure 2.28: Diagramme de phase Ni-Sn [ASM 3].

## 2.6 Caractérisation des propriétés mécaniques

En opération, un module thermoélectrique peut être exposé à des gradients de température élevés. Face aux contraintes générées, le matériau thermoélectrique et les contacts doivent avoir d'excellentes propriétés mécaniques afin d'assurer la fiabilité des modules. Les propriétés mécaniques des contacts obtenues suite au procédé de fabrication doivent donc être caractérisées et comparées aux valeurs obtenues par d'autres groupes de recherche.

### 2.6.1 Essais de flexion et de traction

À la section 2.1.3, quelques valeurs de contrainte maximale obtenues par essais de flexion 3 points sont mentionnées. Ces valeurs mesurées à partir d'un montage semblable à celui présenté à la Figure 2.7 ne peuvent être comparées directement à celles obtenues lors d'essais de traction car les contraintes maximales sont calculées assumant une relation contrainte-déformation parfaitement linéaire [DOW 1993]. Les alliages à base de tellure de bismuth étant fragile, mais acceptant une certaine déformation plastique, les essais de flexion permettent de comparer la résistance mécanique des matériaux étudiés sans toutefois donner des valeurs correspondant

parfaitement à celles mesurées en traction. Dans le cas de la caractérisation des propriétés mécaniques des contacts, les essais de flexion ne sont pas appropriés, parce que les contraintes générées aux contacts sont fonction de la position où est appliquée la force le long de l'échantillon. Afin de vérifier l'adhérence des contacts et de mesurer la résistance mécanique de différents échantillons, Vasilevskiy et al. [VAS 2006] brasent leurs échantillons sur des blocs de cuivre et appliquent une force en tension (voir Figure 2.29a). En connaissant la force appliquée ( $F$ ) et l'aire initiale de la section ( $A_i$ ), la résistance en traction ( $\sigma$ ) peut être déterminée (voir Équation 2.7).

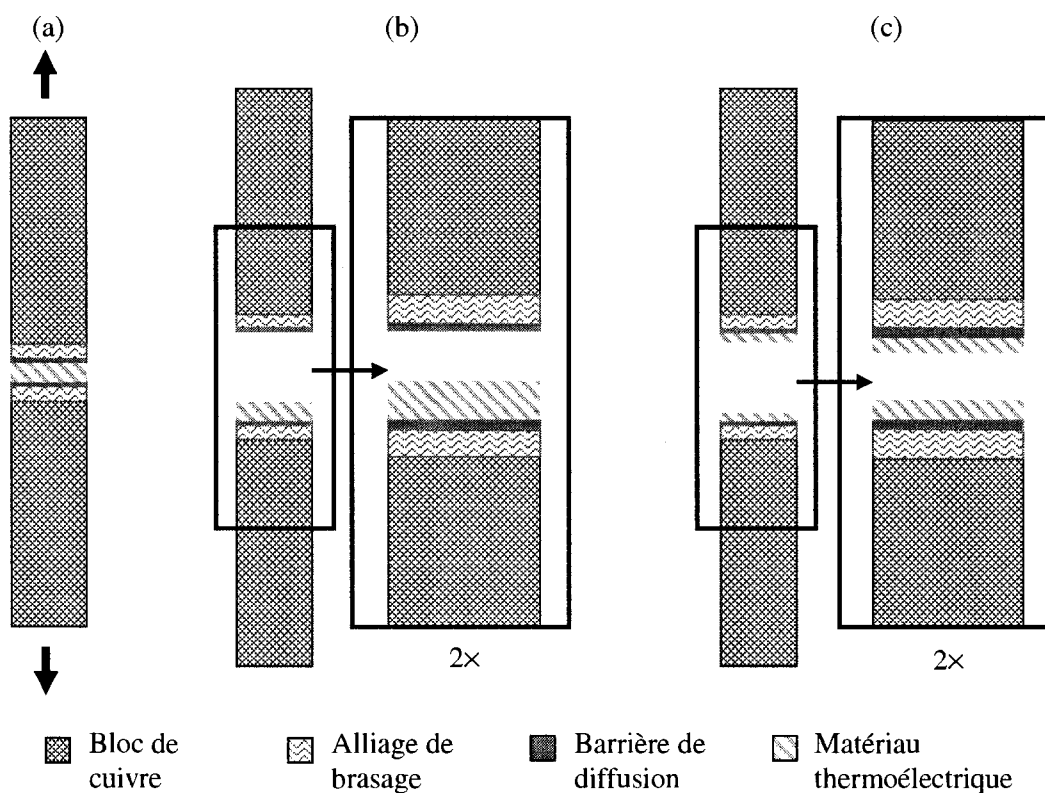


Figure 2.29: Schéma d'éprouvettes (a) lors de l'essai de traction, (b) après une rupture à l'interface et (c) après une rupture volumique.

Équation 2.7:

$$\sigma = \frac{F}{A_i} \text{ [Pa]}$$

[DOW 1993]

### 2.6.2 Mécanisme de rupture

Différents mécanismes de ruptures peuvent se produire lors des essais de traction. La délamination de la couche de nickel peut se produire si l'adhérence avec le matériau thermoélectrique n'est pas suffisante (voir Figure 2.29b). Comme il a été mentionné à la section 2.2.2, ce problème d'adhérence peut provenir de la mauvaise orientation cristalline de la couche affectée mécaniquement. Lorsque les contacts ont une meilleure résistance mécanique que l'alliage Bi-Sb-Te-Se, les contraintes en tension générées lors de l'essai de traction produisent une rupture intragranulaire à l'intérieur du matériau thermoélectrique (voir Figure 2.29c) [VAS 2006]. À la Figure 2.30, les lignes parallèles à l'intérieur des grains sont dues à l'orientation perpendiculaire des plans de clivage par rapport à la surface de rupture. Avec des résistances mécaniques respectives de 51,7 MPa [ASM 3] et 40,7 MPa [ASM 3], les alliages de brasage 63%Sn-37%Pb et 95%Sn-5%Sb pourraient également limiter les valeurs obtenues lors des essais de traction.

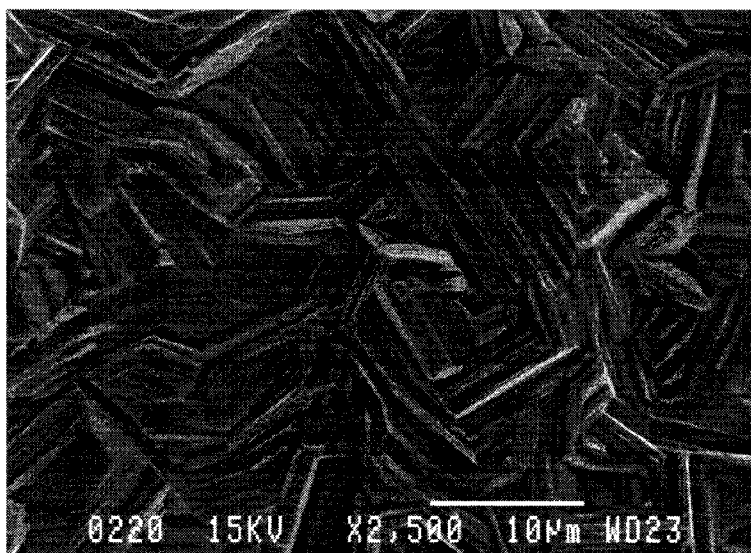


Figure 2.30: Image MEB (électrons secondaires) d'une surface de rupture après un essai de traction [VAS 2006].

Lorsqu'il faut déterminer la résistance en traction d'un empilement de couches, la différence entre les propriétés des matériaux joints (module de Young, coefficient de Poisson, coefficient de dilatation thermique) peut affecter les contraintes maximales pouvant être supportées par

l'échantillon. Rosko [ROS 1995] a étudié les mécanismes de rupture à l'intérieur de modules thermoélectriques à base de Si-Ge. Ces modules sont fabriqués en joignant à haute température (1200°C) un empilement de matériaux fragiles. Dû à la différence entre les coefficients de dilatation thermique, des contraintes internes sont générées lorsqu'ils sont refroidis à la température ambiante. Les tests réalisés montrent que l'empilement W/verre/Si-Ge (ayant des coefficients de dilatation thermique respectifs de  $5,01 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $4,67 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $4,30 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) mène à deux types de fissuration (voir Figure 2.31). Premièrement, le décollement de la surface du substrat est dû à un état de contrainte induit lors du refroidissement où le substrat est en compression et les couches sont en tension. Dans ce cas, la fissure débute près de l'interface avant de propager à l'intérieur du substrat jusqu'à une profondeur où les contraintes de cisaillement sont nulles. Deuxièmement, la rupture à l'interface est due à une adhérence entre le verre et le Si-Ge s'approchant de la résistance mécanique du Si-Ge. En remplaçant le tungstène par du Mo-Si (ayant un coefficient de dilatation thermique de  $4,49 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), les contraintes induites ne sont pas suffisantes pour induire la formation de fissures. Par conséquent, il montre que le choix des matériaux constituant l'empilement est important pour assurer la fiabilité des modules thermoélectriques lors du procédé de fabrication.

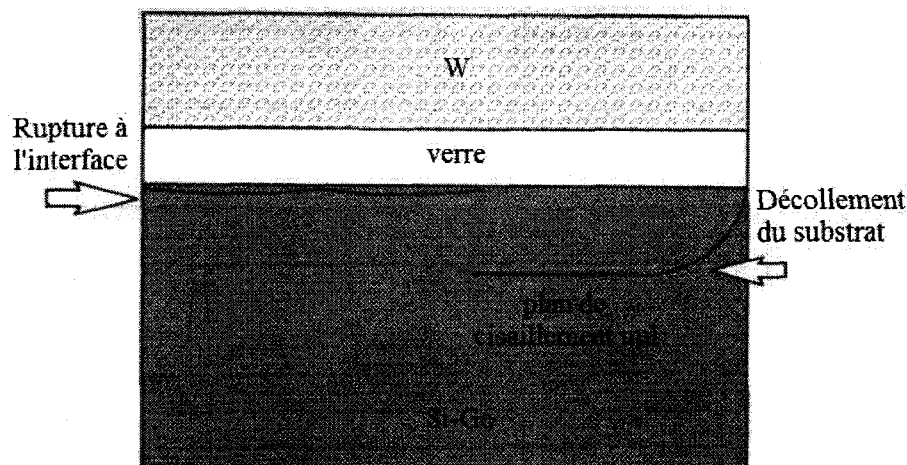


Figure 2.31: Types de fissures formés à l'intérieur de l'empilement W/verre/Si-Ge [ROS 1995].

Bien que dans le cas des alliages thermoélectriques à base de tellure de bismuth, le procédé de fabrication de contacts ne se fasse pas à des températures aussi élevées, il est possible que des

contraintes soient générées lors des étapes de plaquage, de brasage ou de fabrication des éprouvettes de traction. Étant plus rigide que l'alliage de brasage, la couche de nickel est la plus susceptible d'affecter le comportement mécanique de l'empilement des différents matériaux. Lors du plaquage autocatalytique, la différence de coefficient de dilatation thermique et la coalescence des îlots de nickel sont deux sources de contraintes (voir section 2.4.3).

### 2.6.3 Valeurs de résistance mécanique

Après les étapes de préparation de surface par attaque chimique, de plaquage électrolytique d'une couche de nickel et de mouillage de la surface avec un alliage de brasage de Bi-Sn, Ilzyer et al. [ILZ 1980] rapportent que la rupture se produisait aux alentours de 1 MPa. Ils mentionnent que le site de rupture se retrouvait de façon aléatoire à l'intérieur du matériau thermoélectrique. Hasezaki et al. [HAS 1996] ont mesuré la résistance en traction de modules fabriqués à partir de matériaux thermoélectriques pressés à chaud. Ils obtiennent une rupture à l'intérieur des matériaux de type N et P avec une résistance mécanique de 1,1 MPa. Malgré que Yashima et al. [YAS 1997] aient aussi fabriqué leur matériau par pressage à chaud, ils obtiennent de meilleures propriétés mécaniques. Les éprouvettes de traction taillées perpendiculairement à l'axe de pressage donnent des résistances mécaniques de 20,6 MPa pour le type N et de 13,7 MPa pour le type P. En comparaison, la résistance mécanique des lingots de Bi-Sb-Te-Se de type P produit par Ascheulov et al. [ASC 2004] est d'environ 25 MPa. Par contre, avec leur procédé de fabrication des contacts, l'adhérence de la couche de nickel était limitée à 14,5 MPa. Récemment, Semenyuk et Antonenko [SEM 2007] ont publié un article relatant l'obtention de valeurs moyennes en tension d'environ 33 MPa et 25 MPa pour les types N et P respectivement pour des alliages à base de tellure de bismuth extrudés. Les résistances mécaniques maximales atteintes sont de 45 MPa et de 38 MPa respectivement pour ces échantillons de 3,2 mm × 3,2 mm de section et de 1,2 mm de longueur. Dans la majorité des cas, les ruptures se produisent à l'intérieur du matériau thermoélectrique à base de tellure de bismuth.

## 2.7 Caractérisation des propriétés électriques

Après avoir caractérisé les propriétés mécaniques des contacts, il est important de vérifier le comportement thermoélectrique des échantillons fabriqués. Cette section traite de la méthode de



caractérisation des propriétés électriques. Un modèle théorique présente l'impact du montage de mesure et des contacts électriques sur les valeurs obtenues.

### 2.7.1 Figure de mérite

Comme il a été présenté à la section 2.1.1, la qualité des matériaux thermoélectriques est définie par sa figure de mérite (voir Équation 2.8). Ioffe [IOF 1957] a démontré que ce paramètre est relié à l'efficacité de génération de puissance ( $\eta$ ) d'un module thermoélectrique et au coefficient de performance de refroidissement ( $\phi$ ) d'un module Peltier (voir les Équations 2.9 et 2.10) où  $T_c$ ,  $T_f$  et  $T_{moy}$  sont respectivement les températures chaude, froide et moyenne  $((T_c + T_f)/2)$ . Il est intéressant de remarquer qu'en augmentant la figure de mérite du matériau thermoélectrique, le système s'approche de l'efficacité d'un cycle de Carnot idéal (voir Équation 2.11).

Équation 2.8: 
$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho\lambda} \text{ [K}^{-1}\text{]}$$

Équation 2.9: 
$$\eta = \left[ \frac{T_c - T_f}{T_c} \right] \left[ \frac{\sqrt{1 + ZT_{moy}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{moy}} + T_f/T_c} \right] \text{ [-]} \quad \text{[IOF 1957]}$$

Équation 2.10: 
$$\phi = \left[ \frac{T_f}{T_c - T_f} \right] \left[ \frac{\sqrt{1 + ZT_{moy}} - T_c/T_f}{\sqrt{1 + ZT_{moy}} + 1} \right] \text{ [-]} \quad \text{[IOF 1957]}$$

Équation 2.11: 
$$\eta_{Carnot} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \text{ [-]}$$

### 2.7.2 Résistance électrique de contact

Plusieurs groupes ont mesuré la résistance électrique de contact ( $R_{\ell,c}$ ) sur des matériaux thermoélectriques à base de tellure de bismuth. Ilzyer et al. [ILZ 1980, ILZ 1983] ont obtenu des résistances de contact aux alentours de  $10^{-9} \Omega \cdot m^2$ . De leur côté, après un traitement thermique de la couche de nickel (décrit à la section 2.4.4), Ascheulov et al. [ASC 2004] obtiennent des résistances de contact de  $5 \times 10^{-10} \Omega \cdot m^2$  pour le type P et de  $3 \times 10^{-10} \Omega \cdot m^2$  pour le type N. Sungtaek et Ghoshal [SUN 2000] mentionnent que les technologies avancées de

fabrication de semi-conducteurs permettent aujourd'hui de produire des interfaces métal/semi-conducteur avec des résistances de contact de moins de  $5 \times 10^{-11} \Omega \cdot m^2$ . Par contre, dans le cas de composants thermoélectriques macroscopiques, Da Silva et al. [DAS 2004] mentionnent que les valeurs typiques seraient plutôt entre  $10^{-8} \Omega \cdot m^2$  et  $10^{-9} \Omega \cdot m^2$ , tandis qu'elles pourraient chuter à  $2 \times 10^{-11} \Omega \cdot m^2$  pour les composants microscopiques.

La résistance électrique de contact est négligeable pour de longues pattes (voir Équation 2.12a). Par contre, la résistance électrique d'une patte de 5 mm de long ayant une résistivité typique d'environ  $10 \mu\Omega \cdot m$  est augmentée de 4% lorsque la résistance électrique de contact est de  $10^{-9} \Omega \cdot m^2$  (voir Équation 2.12b). Une série de mesures de la résistance électrique effective ( $R_{el,eff}$ ) en fonction de la longueur du matériau thermoélectrique ( $L_{TE}$ ) permet de calculer la résistivité du matériau thermoélectrique ( $\rho$ ) lorsque l'on connaît l'aire du contact ( $A$ ). L'ordonnée à l'origine permet de déterminer la résistance de contact ( $R_{el,c}$ ).

Équation 2.12:

$$\begin{aligned} \text{(a) Si } R_{el,c} \text{ est négligeable : } & R_{el,eff} \approx \frac{\rho_{eff}}{A} L_{TE} \\ \text{(b) Sinon : } & R_{el,eff} = \frac{\rho}{A} L_{TE} + \frac{2R_{el,c}}{A} \end{aligned} \quad [\Omega]$$

### 2.7.3 Effet des contacts sur la figure de mérite effective

Min et Rowe [MIN 2000] ont étudié l'impact qu'a la résistance électrique de contact sur le coefficient de performance ( $\phi$ ) de modules Peltier. Avec leur modèle, ils ont démontré (voir Figure 2.32) l'augmentation de  $\phi$  lorsque le rapport entre la résistance de contact et la résistivité du matériau thermoélectrique ( $n = 2R_{el,c} / \rho$ ) diminue. La Figure 2.32 présente le coefficient de performance d'un module thermoélectrique en fonction de la longueur des pattes où l'impact négatif de la résistance électrique de contact et de la résistance thermique des plaques céramiques est inclus dans leurs calculs. En considérant une résistivité de  $10 \mu\Omega \cdot m$  pour le matériau thermoélectrique, une résistance de contact de  $5 \times 10^{-10} \Omega \cdot m^2$  donne un rapport «  $n$  » de 0,1 mm et augmente la résistivité effective de 10% pour une patte de 1 mm de long. Vu que la figure de mérite est inversement proportionnelle à la résistivité (voir Équation 2.8), cette augmentation significative de  $R_{el,eff}$  a pour effet de réduire considérablement  $Z_{eff}$  (voir Équation 2.13) pour de faibles longueurs de matériau thermoélectrique ( $L_{TE}$ ).

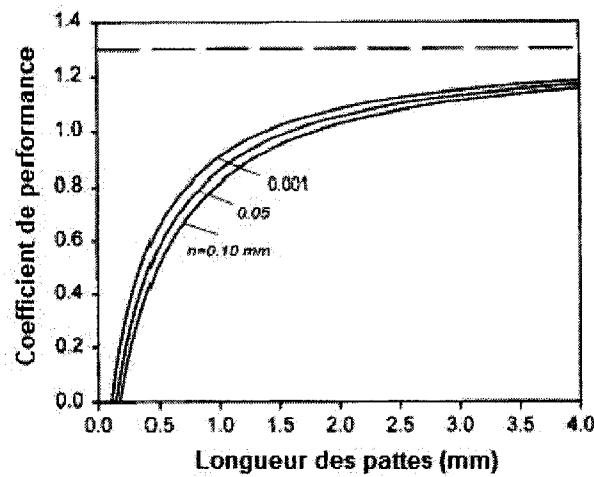


Figure 2.32: Coefficient de performance en fonction de la longueur du matériau thermoélectrique pour différents rapports «  $n$  » [MIN 2000].

Équation 2.13:

$$Z_{eff} = \frac{Z}{\left(1 + \frac{2R_{el,c}}{\rho \cdot L_{TE}}\right)} [K^{-1}]$$

À partir des sept sections de ce chapitre, un portrait des différents paramètres affectant la qualité des contacts et pouvant limiter le procédé de fabrication a été dressé. La procédure expérimentale développée doit donc considérer la fragilité qu'a le matériel thermoélectrique fabriqué à l'École Polytechnique de Montréal face au choc thermique. Afin que l'adhérence des contacts ne soit pas le facteur limitant la résistance mécanique des pattes, le traitement de surface doit éliminer la couche affectée mécaniquement formée lors de la coupe des rondelles et la barrière de diffusion doit limiter la formation de composés fragiles lors de la trempe dans l'alliage de brasage se faisant à température élevée. Les contacts doivent également avoir une faible résistance électrique de contact afin de limiter leur impact négatif sur l'efficacité des modules Peltier qui pourront être développés lors d'une étape subséquente à ce projet de recherche.

## CHAPITRE 3 TRAVAIL EXPÉRIMENTAL

En considérant la théorie décrite au chapitre précédent, une procédure expérimentale est élaborée afin de fabriquer les contacts électriques et les caractériser. Ce procédé est le fruit d'une série d'essais permettant une amélioration des résultats et une compréhension approfondie des différents phénomènes en jeu. Dans les sections suivantes, la procédure expérimentale est décrite pour chaque étape de fabrication. Il y est également mentionné les points nécessitant une attention particulière ainsi que les diverses variantes réalisées afin d'obtenir des résultats montrant l'impact de différents paramètres.

### 3.1 Fabrication des matériaux thermoélectriques

Pour la fabrication des matériaux thermoélectriques, la description de la procédure suivie est décrite de façon extensive dans les mémoires de Bélanger [BEL 2001], de Bernier [BER 2003] et de Fréchette [FRE 2005]. Afin d'avoir un bon contrôle sur les propriétés, des grenailles de bismuth, d'antimoine, de tellure et de sélénium pure à 99,999% ont été utilisées. La masse de chaque élément a été mesurée au centième de gramme près (donnant ainsi une incertitude d'environ  $\pm 0,0005\%$  sur la masse totale) afin d'obtenir des alliages de  $(\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$  pour le type N et de  $(\text{Bi}_{0,2}\text{Sb}_{0,8})_2\text{Te}_3$  pour le type P. Environ 0,05% de la masse du lot de  $\text{SbI}_3$  a été ajouté comme dopage aux mélanges du type N et environ 0,08% de Sb est ajouté pour donner la concentration de porteur désirée pour le type P. Avec cette quantité de dopage, la résistivité électrique des tiges extrudées s'approche de  $10 \mu\Omega\cdot\text{m}$ , soit la valeur pour obtenir les propriétés thermoélectriques optimales à la température de la pièce. La masse des dopants ajoutés étant aussi mesurée au centième de gramme (soit environ 1% d'incertitude), la concentration de porteur peut varier de façon significative entre les différentes tiges extrudées. De plus, une légère erreur sur la masse de chaque élément (Bi, Sb, Te et Se) a un effet non négligeable sur la résistivité électrique des tiges extrudées. Des précautions doivent aussi être prises afin d'éviter que les poudres s'oxydent car la présence d'oxygène à l'intérieur du mélange a un impact majeur sur les propriétés thermoélectriques. Pour cette raison, le mélange des grenailles est fait sous atmosphère inerte.

Par la suite, la mécanosynthèse est réalisée afin d'obtenir un alliage homogène. L'attrition des lots (ayant des masses comprises entre 1,7 kg et 2,5 kg) se fait à des vitesses de rotation de

400 tours/min durant 12 heures sous atmosphère d'argon. Seule la poudre ayant une granulométrie inférieure à 150  $\mu\text{m}$  (100 mesh) est conservée pour l'extrusion. Lors de l'extrusion, un cylindre creux de 60 mm de diamètre est utilisé pour déposer les rondelles préalablement compactées à des pressions de 40 MPa. La filière utilisée a un diamètre à l'entrée de 55 mm, un angle de 25° et un diamètre à la sortie de 25 mm. Les types N et P se comportent de façon différente lors de l'extrusion. Pour le type P, une extrusion conventionnelle se fait à une température de 500°C en augmentant la pression jusqu'à 50 MPa afin de conserver des vitesses d'extrusions entre 0,5 mm/min et 0,6 mm/min. Le type N étant plus ductile, la température d'extrusion n'est que de 450°C. La vitesse d'extrusion doit être conservée entre 0,7 mm/min et 0,8 mm/min pour des pressions allant aussi jusqu'à 50 MPa. Avec cette procédure, les tiges extrudées ont un fini de surface métallique et aucune fissuration interne.

### 3.2 Coupe et traitement mécanique de surface

À partir des tiges extrudées, il est relativement facile de couper les rondelles qui subiront les étapes de traitement de surface, de plaquage et de mouillage. Durant l'élaboration du procédé, deux types de scie sont utilisés. La première scie, utilisant un disque diamanté comme lame, est utilisée pour développer le procédé de fabrication. Des finis de surface relativement homogènes sont obtenus avec cette scie. Par contre, elle ne permet pas un bon contrôle de l'épaisseur des rondelles. Une scie automatique « RFK 775 » de « Diamond Touch Technology » permettant d'avoir une précision sur le positionnement de la lame d'environ 1  $\mu\text{m}$  est utilisée pour avoir une meilleure constance dans le procédé. Dans ce cas, la vitesse d'avancement de la lame est de 0,5 mm/s. Avec la scie automatique, des vitesses de rotation de 8000 rpm sont utilisées alors qu'elles ne sont que de 1000 rpm avec la scie manuelle. Avant de couper les tiges en rondelles, il suffit de bien les fixer sur un support à l'aide d'une colle époxy. Toutes les coupes sont réalisées à l'aide d'une lame faite de particules abrasives de diamant de 92  $\mu\text{m}$  (150 grit) ayant un diamètre de 127 mm (5") et une épaisseur de 400  $\mu\text{m}$ . Avec cette lame, la couche affectée mécaniquement est d'une épaisseur approximative de 400  $\mu\text{m}$ , tandis que la profondeur ayant subi une déformation significative serait plutôt de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  (voir section 2.2.3). La majorité des rondelles utilisées au cours du projet de recherche ont une épaisseur d'environ 1,5 mm avec une incertitude de  $\pm 5 \mu\text{m}$ . Certains tests ont cependant été réalisés avec des rondelles de 0,5 mm, 5 mm et 10 mm.

Avec la scie automatique, la même lame peut être utilisée pour découper les pattes de modules thermoélectriques. Dans le cas présent, les rondelles, fixées par un papier adhésif double face et un spray collant, sont découpées en prisme rectangulaire de 5 mm de largeur afin de réaliser les tests mécaniques, électriques et thermoélectriques. La précision de la découpe est meilleure que lors de la coupe de rondelles car, étant de faible épaisseur et ayant une face plane collée sur la plaque de coupe, les rondelles sont plus stables. La largeur des carrés varie seulement d'environ  $\pm 2 \mu\text{m}$ .

Certains échantillons sont sablés afin de vérifier l'effet de la couche affectée mécaniquement. Des papiers sablés avec des particules abrasives de diamètre de 115  $\mu\text{m}$  (120 grit), de 53  $\mu\text{m}$  (240 grit) et de 23  $\mu\text{m}$  (400 grit) sont utilisés pour comparer avec les propriétés mécaniques des échantillons n'ayant subi que la coupe (dans ce cas, les particules abrasives ont une taille de 92  $\mu\text{m}$ ). Après sablage, l'épaisseur totale de la couche affectée mécaniquement est donc comprise entre 61  $\mu\text{m}$  et 260  $\mu\text{m}$  (voir Tableau 2.2). La déformation significative se fait cependant sur une épaisseur plus faible qui peut être estimée à des valeurs entre 10  $\mu\text{m}$  et 35  $\mu\text{m}$ . Le sablage devrait donc avoir pour effet de réduire de l'épaisseur totale de la couche affectée mécaniquement laissée par la coupe, mais la profondeur de la couche ayant subi une déformation significative pourrait être augmentée par cette étape. Il y a aussi quelques échantillons qui ont été polis avec des particules d'alumine de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre afin de vérifier l'impact de la rugosité de surface sur l'adhérence de la couche de nickel.

### **3.3 Traitement chimique de surface**

Au cours de l'élaboration du procédé de traitement chimique de surface, différentes solutions sont testées. Par contre, le procédé adopté est fortement inspiré des articles de Ilzyer [ILZ 1980] et de Faust [FAU 1966]. Plusieurs des étapes suggérées (voir section 2.3.2) sont exécutées. Cependant, quelques variantes sont utilisées afin d'étudier l'impact de divers paramètres. Vu que des produits chimiques fortement réactifs sont utilisés, les manipulations doivent être réalisées avec précaution.

Tout d'abord, avant d'entreprendre le procédé d'attaque chimique de surface, les rondelles sont rincées à l'acétone et à l'eau afin d'enlever les contaminants organiques présents à la surface. Bien qu'une étape préliminaire d'attaque électrochimique soit suggérée, la réalisation

d'une telle étape dans le cadre d'une production de masse pourrait ralentir le procédé et ainsi réduire la productivité. Afin d'éviter d'avoir recours à cette étape servant à éliminer la couche affectée mécaniquement, le procédé élaboré inclut l'utilisation d'un bain ultrasonique lors des attaques chimiques. Les ultrasons permettent d'accélérer la vitesse de gravure de la surface et d'obtenir des finis de surface homogènes après les attaques chimiques.

La première étape d'attaque chimique se fait avec un mélange d'acides chlorhydrique (HCl) et nitrique (HNO<sub>3</sub>). Comme ce type de mélange est très réactif, il est important, par mesure de sécurité, d'agiter le mélange avant son utilisation, sinon, sous l'effet des ultrasons ou tout simplement lors de la trempe d'un échantillon, une grande quantité de gaz (NOCl) pourrait s'échapper et ainsi produire beaucoup de bulles à la surface de la solution. Dans certains cas, la réaction est si forte qu'elle peut faire déborder la solution. Des précautions doivent donc être prises lors des manipulations.

Le procédé d'attaque chimique élaboré a la particularité d'utiliser quatre solutions de compositions différentes à base de HCl et de HNO<sub>3</sub> pour attaquer la surface contrairement à une seule (1HCl:1HNO<sub>3</sub>) pour Ilzycer et al. [ILZ 1980]. Les échantillons sont trempés pendant 1 minute dans une première solution de 1HCl:3HNO<sub>3</sub>. Le fait d'utiliser une concentration plus élevée d'acide nitrique permet d'augmenter la vitesse de gravure de la surface. Par contre, cette solution laisse une couche de passivation épaisse. Par la suite, les échantillons sont trempés pendant 1 minute dans des solutions de moins en moins concentré en HNO<sub>3</sub> afin de continuer la gravure tout en réduisant la couche de passivation laissée aux étapes précédentes. Les échantillons sont transférés dans des solutions ayant des concentrations HCl:HNO<sub>3</sub> de 1:1 et de 3:1 avant de terminer dans un béccher ne contenant qu'une solution concentrée de HCl.

Vu que les solutions utilisées voient leur vitesse de gravure augmenter dans le temps, il est favorable de faire tous les mélanges avant de commencer les attaques. Les mélanges sont réalisés un minimum de 15 minutes avant la procédure d'attaque. Après 15 minutes, les trois solutions ont des couleurs allant du rouge (pour la solution la plus concentrée en HNO<sub>3</sub>) au jaune/orangé (pour la solution la moins concentrée). Désirant éliminer complètement la couche affectée mécaniquement, il est préférable de conserver les solutions les plus concentrées possibles. Elles ne sont donc pas diluées avec de l'eau.

Après les attaques avec les mélanges  $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ , une solution d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrée est utilisée afin de désoxyder la surface. Malgré qu'après la trempe dans la solution concentrée d'acide chlorhydrique, le fini de surface soit d'un gris homogène, la trempe des échantillons dans le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  provoque toujours le dégagement rapide d'un gaz. Selon les explications de Ilzyer et al. [ILZ 1980], la couche de passivation restante (un oxyde de surface) est dissoute sous l'effet désoxydant de l'acide sulfurique. Bien que la réaction avec la couche d'oxyde semble quasi instantanée, les échantillons sont conservés à l'intérieur de la solution pendant 1 minute et, grâce aux ultrasons, il est possible de voir des particules se détacher de la surface durant ce temps.

Pour terminer le procédé, des bains d'acide acétique glacial et d'eau distillée sont utilisés. Comme il a été mentionné dans la partie théorique, l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) permet de stabiliser la surface afin de limiter sa réaction ultérieure avec l'oxygène. Dans le cadre de ce projet de recherche, aucun test avec l'acide tartrique aqueux (solution mentionnée dans l'article de Ilzyer [ILZ 1980]) n'a été fait. L'obtention de faibles résistances électriques de contact indique que le procédé adopté est efficace pour limiter la formation d'une mince couche d'oxyde à la surface du matériau thermoélectrique. Il serait cependant intéressant de vérifier, dans le futur, l'effet de l'acide tartrique aqueux dans le procédé d'attaque chimique.

L'eau est utilisée pour bien rincer les échantillons et éliminer les résidus chimiques laissés par les différentes solutions. Il est à noter qu'en présence de vibration ultrasonique, des particules peuvent se détacher de la surface lorsque les échantillons sont plongés dans l'eau.

Pour ces 7 étapes, les échantillons sont exposés à l'air durant quelques secondes lors du transfert d'un bain à l'autre. Il est également important de mentionner qu'après un certain temps ou un certain nombre d'échantillons préparés avec les mêmes solutions d'attaque, il y a des piqûres qui se forment à la surface indiquant une concentration de l'attaque à des endroits spécifiques. Il est donc conseillé de se limiter à 5 échantillons par série d'attaque, après quoi, il est préférable de changer les solutions d'attaque. Après toutes ces étapes (soit une série de bains de 1 min dans 7 solutions différentes sous vibrations ultrasoniques :  $1\text{HCl}:\text{3HNO}_3$ ,  $1\text{HCl}:\text{1HNO}_3$ ,  $3\text{HCl}:\text{1HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ), l'épaisseur des rondelles est réduite de  $25\text{ }\mu\text{m}$  à  $35\text{ }\mu\text{m}$  selon le nombre d'échantillons ayant été préparés précédemment avec les mêmes solutions.



Ce procédé, le plus fréquemment utilisée pour préparer les échantillons dont les résultats des tests mécaniques et électriques sont présentés au Chapitre 4, est le fruit d'une série d'essais ayant permis l'amélioration du procédé. Les résultats obtenus avec diverses séries d'attaque chimique sont présentés à la section 4.2.3 afin de mettre en perspective l'effet des différentes solutions.

### 3.4 Barrière de diffusion

Afin de conserver un procédé simple et facilement adaptable à la production de masse, seules les techniques de plaquages électrolytique et autocatalytique de nickel sont étudiées dans le cadre de ce projet de recherche. Les propriétés mécaniques et électriques des contacts faits d'une couche de nickel sont évaluées au Chapitre 4. Les résultats permettent également de vérifier si le revêtement de nickel est efficace comme barrière de diffusion.

Pour le plaqage électrolytique, les échantillons reliés à une source de courant sont plongés dans une solution faite de 14,200 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , de 12,366 g de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  et de 13,143 g de  $\text{NiSO}_4$  mélangés à 500 ml d'eau distillée. Une anode de graphite plongée dans la solution est utilisée pour fermer le circuit électrique. Un courant de 15 mA (avec une tension d'environ 7,5 V) est utilisé pour plaquer une surface d'environ 25 mm<sup>2</sup>. Un agitateur est utilisé pour obtenir un dépôt homogène. Le montage pour le plaqage électrolytique est simple, mais, vu qu'un contact électrique doit être fait sur chaque échantillon, il ne se prête pas bien à la production de masse.

Le plaqage autocatalytique a ainsi l'avantage de ne nécessiter aucun courant. Il faut simplement s'assurer que la réaction chimique entre la solution et les rondelles faites de matériaux thermoélectriques démarre de façon convenable. Les alliages à base de tellurure de bismuth ne sont cependant pas autocatalytiques face à la solution de nickel. Afin de contourner ce problème, des fils de fer galvanisés (soit des fils de fer recouverts d'une couche de zinc) sont utilisés comme porte-échantillon. Le zinc réagissant fortement avec la solution de plaqage de nickel (étant même utilisé pour recouvrir les tôles d'aluminium afin de les rendre autocatalytique [MCD 1990]) permet de démarrer la réaction chimique à la surface des matériaux thermoélectriques étudiés. Cette technique est analogue à celle utilisée par Ascheulov [ASC 2004] où la solution de plaqage est agitée en présence d'aluminium. L'utilisation de fil de fer galvanisé pour démarrer la réaction peut s'expliquer en regardant l'électronégativité des différents éléments en jeu. Le nickel, avec une électronégativité de 1,91, est plus noble que le

zinc, le fer et l'aluminium qui ont respectivement des électronégativités de 1,65, 1,83 et 1,61. Le zinc se dissout donc dans la solution en fournissant les électrons (en solution, le zinc prend la forme de  $\text{Zn}^{2+}$ ) nécessaire au démarrage de la réaction de plaquage. Les ions  $\text{Ni}^{2+}$  de l'électrolyte s'adsorbent à la surface du substrat où ils sont réduits par les électrons provenant de la dissolution du zinc. Ce processus d'échange d'électrons peut être observé par la formation d'un oxyde à l'extrémité des fils de fer exposés à l'air ambiant (voir Figure 3.1). Vu que la différence d'électronégativité entre le nickel et le zinc est plus grande qu'avec le fer, la réaction démarre plus facilement. Par contre, en se dissolvant dans la solution, le zinc a un effet contaminant. Afin de pouvoir utiliser la même solution pour une grande quantité d'échantillon en reconditionnant la solution (en ajoutant du nickel dans la solution après chaque plaquage pour compenser la quantité déposée), il est préférable de sabler les fils de façon à éliminer l'excédent de zinc en surface. Malgré que cette technique donne de bons finis de surface et des couches plaquées ayant des propriétés intéressantes, le procédé devra être adapté pour la production de masse car, dans le cas actuel, chaque rondelle doit être fixée à leur porte-échantillon.

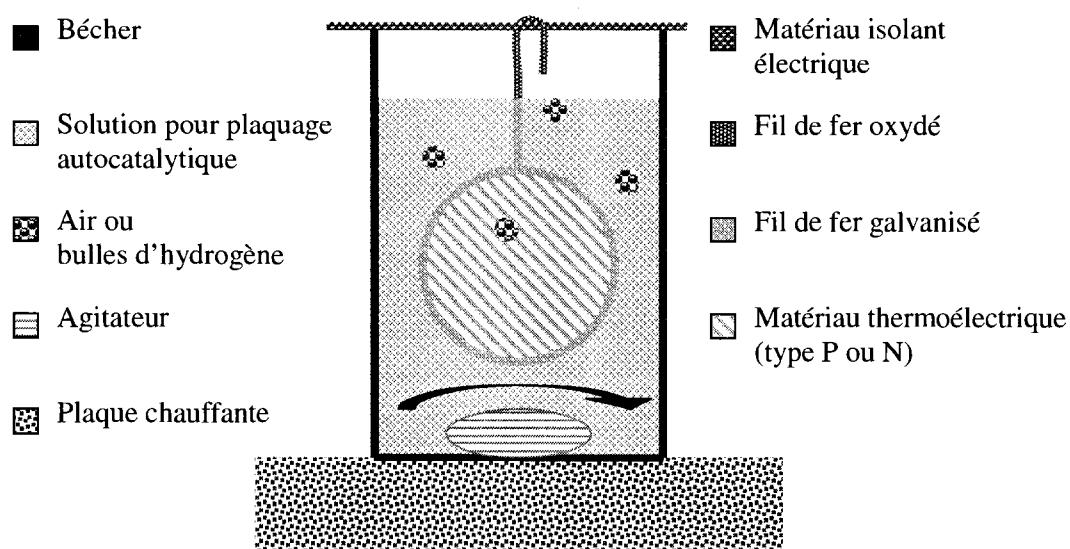


Figure 3.1: Montage utilisé pour plaquer les échantillons.

La solution de plaquage autocatalytique utilisée est une solution commerciale. Son contenu n'est pas précisé. Par contre, une concentration de phosphore est détectée dans les couches déposées. L'agent réducteur est fort probablement du sodium hypophosphite. Le fabricant,

Caswell, suggère de stabiliser la température de la solution aux alentours de 90°C. Une plaque chauffante est utilisée afin d'atteindre des températures entre 85°C et 95°C. Lors du plaquage, la solution est agitée à l'aide d'un agitateur afin d'éviter que des bulles restent collées sur la surface des rondelles. Avec cette méthode, des vitesses de plaquage entre 0,2  $\mu\text{m}/\text{min}$  et 0,5  $\mu\text{m}/\text{min}$  sont obtenues. Afin d'étudier l'impact de l'épaisseur de nickel, des couches de 1  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$  ont été plaquées sur la surface des rondelles.

Il est aussi important de mentionner que le plaquage se fait toujours la même journée que l'attaque chimique. Par contre, les échantillons attaqués peuvent tout de même être exposé à l'air libre pendant quelques heures avant d'être recouverts par une couche de nickel. La caractéristique de l'acide acétique de rendre la surface peu réactive face à l'oxygène présent dans l'air est donc très importante afin de limiter la vitesse d'oxydation de la surface exposée.

Contrairement aux matériaux thermoélectriques à base de tellure de bismuth, il est connu que le nickel s'oxyde rapidement. Pour contrer ce phénomène, certains groupes protègent leurs couches de nickel en déposant une mince couche d'or. Cette étape supplémentaire demande du temps et des équipements spécifiques. Pour palier cet inconvénient, les rondelles plaquées sont conservées dans de l'huile. Elles ne sont exposées que pendant environ 5 minutes à l'air ambiant; le temps de les rincer, de les sécher et de les peser afin de connaître la masse de nickel plaquée.

Afin de vérifier le comportement de la couche de nickel face à un recuit, des échantillons plaqués sont chauffés à l'intérieur d'un bain d'huile jusqu'à 300°C. Pour pouvoir différencier l'effet du recuit et celui du mouillage (qui se fait aussi à haute température, mais durant un court moment), les échantillons sont laissés pendant 10 minutes à cette température avant d'être refroidis lentement. Le procédé complet de recuit prend environ 20 minutes.

### 3.5 Mouillage de la surface

Dans le cadre de cette maîtrise, la trempe est étudiée comme technique de mouillage de la surface par l'alliage de brasage. Vu la simplicité des équipements utilisés et de la rapidité de recouvrement de la surface, cette méthode a l'avantage de pouvoir facilement s'adapter à un procédé de fabrication industriel. De plus, elle permet l'étude du comportement de différents alliages de brasage.

Une fois maîtrisée, le procédé est relativement simple. Par contre, lors des étapes d'élaboration, plusieurs facteurs ont dû être considérés. Dans le cas des matériaux thermoélectriques extrudés à l'École Polytechnique de Montréal, leur structure cristalline les rend fragile face au choc thermique [SIM 2003]. Il faut donc prévoir une étape de préchauffage avant de réaliser la trempe. Ce préchauffage n'est pas compatible avec l'utilisation de fondants qui brûleraient avant même le début de la trempe. Comme alternative, une huile est utilisée afin de permettre le préchauffage des échantillons sans nuire à la qualité du mouillage (qui peut être affecté par l'oxydation de la couche de nickel).

Afin de vérifier l'effet des chocs thermiques sur les propriétés mécaniques, les échantillons sont préchauffés à différentes températures dans de l'huile « Duratherm » avant d'être trempés dans l'alliage de brasage. Les étapes du procédé de mouillage sont représentées à la Figure 3.2. Afin de limiter les phénomènes d'interdiffusion et d'éviter l'effet d'un choc thermique par un changement de température trop rapide, le bécier d'huile contenant un échantillon est chauffé à une vitesse moyenne d'environ 25°C/minute. La plaque chauffante utilisée permet d'atteindre des températures d'environ 200°C. Pour des préchauffages à plus haute température, les échantillons sont laissés pendant 30 secondes dans l'huile se retrouvant au-dessus de l'alliage de brasage. Une épaisseur d'huile d'environ 30 mm est utilisée dans ce cas. Cette huile se stabilise généralement à une température d'environ 35°C inférieure à celle de l'alliage de brasage. Par contre, dans le cas où un échantillon est volontairement exposé à un changement de température brusque, sa température initiale est entre 25°C et 200°C. Il est ensuite trempé à une vitesse de descente d'environ 5 mm/s (réalisée de façon manuelle) permettant ainsi d'obtenir un bon mouillage tout en conservant l'effet du choc thermique. Dans ce cas, une épaisseur d'huile minimale d'environ 2 mm est utilisée afin d'éviter l'oxydation de la surface de l'alliage de

brasage. Lors d'une procédure standard, les échantillons sont laissés durant 15 secondes dans l'alliage de brasage avant d'être retirés. Pour vérifier la capacité de la couche de nickel d'agir comme barrière de diffusion, certains échantillons sont laissés durant 2 min ou 5 min à l'intérieur du bain d'alliage. Les échantillons sont retirés manuellement à une vitesse d'environ 10 mm/s. Le refroidissement à l'air ambiant arrête le processus d'interdiffusion sans engendrer de choc thermique. À noter que l'huile « Duratherm », à base de silicone, a une température maximale d'utilisation de 343°C, il faut la changer après chaque 5 échantillons préchauffés afin d'éviter qu'elle perde ses propriétés en devenant gélatineuse.

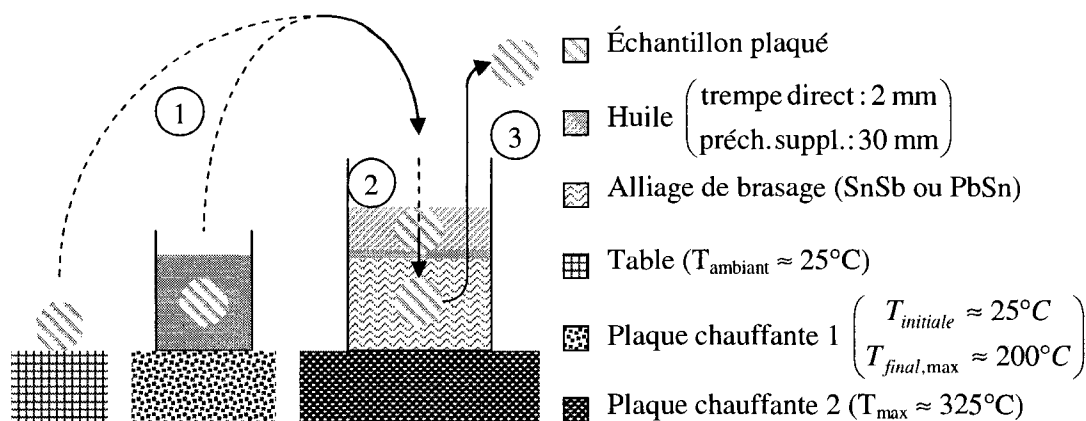


Figure 3.2: Schéma de la procédure de mouillage : (1) Préchauffage (facultatif), (2) préchauffage supplémentaire (facultatif) et trempe, (3) sortie et refroidissement à l'air libre.

Il est à noter que l'huile utilisée devient visqueuse et perd de ses propriétés après un certain temps d'exposition à température élevée. Il est conseillé de changer l'huile se retrouvant à la surface de l'alliage de brasage après environ 2 heures d'exposition à plus de 300°C. L'huile utilisée pour le préchauffage doit aussi être changée régulièrement, idéalement à tous les dix échantillons, afin de garder une huile propre sans résidu. De plus, avant une trempe, un treillis métallique est utilisé pour ramasser la couche d'oxyde se formant à la surface de l'alliage de brasage.

Le comportement de deux alliages de brasage est étudié au Chapitre 4: le 95%Sn-5%Sb et le 63%Sn-37%Pb. Leur capacité de mouillage et leur diffusivité à l'intérieur de la couche de nickel sont comparés à la section 4.4.1. Des trempes réalisées à différentes températures permettent de

vérifier l'effet de la température de l'alliage de brasage sur la qualité du mouillage ainsi que sur les phénomènes de diffusion. La température du bain d'alliage de brasage est limitée à environ 325°C afin de ne pas dépasser la température maximale d'utilisation de l'huile qui est de 343°C.

La masse d'alliage laissée lors de la trempe est grandement influencée par le procédé dans son ensemble (de l'attaque à la trempe). Certains échantillons n'ayant pas subi un bon mouillage ont une couche d'épaisseur non homogène ne recouvrant pas toute la surface. Pour d'autres échantillons, il y a solidification d'une goutte à l'extrémité inférieure. De plus, une paire de pince est utilisée pour tenir les rondelles lors du mouillage engendrant une région non homogène à l'extrémité supérieure des échantillons. Ces inhomogénéités faussent les calculs des épaisseurs moyennes des alliages de brasage. Lorsque le mouillage se déroule bien, une couche d'alliage de brasage mince et homogène est laissée à la surface. Les épaisseurs obtenues, généralement comprises entre 5  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$ , sont comparables à celles utilisées par Wang et Yu [WAN 2001].

### 3.6 Caractérisation de surface

Une fois que l'échantillon a subi une ou plusieurs étapes de fabrication, la surface peut être observée à l'aide d'une binoculaire, d'un microscope optique ou d'un microscope électronique à balayage (MEB). Grâce à ces techniques, de l'information sur le fini de surface, la rugosité, la façon dont les couches sont formées et même le type de rupture après des essais de traction peut être recueillie relativement facilement et rapidement. De plus, une coupe transversale des échantillons permet de caractériser l'empilement des couches de nickel et d'alliage de brasage. L'épaisseur des différentes couches, les phénomènes d'interdiffusion ainsi que la formation de composés intermétalliques peuvent être observés de cette façon. Par contre, dans ce cas, les échantillons nécessitent des étapes de préparation supplémentaire. Il faut les couper, les placer verticalement dans l'époxy, les sabler et les polir afin d'obtenir une surface lisse facile à observer. Pour pouvoir travailler sous un faisceau d'électrons, il est également nécessaire de déposer, à l'aide d'un plasma, une couche mince conductrice de Au-Pd d'environ 30 nm afin d'éviter l'accumulation de charge à la surface de l'époxy. Ces électrons s'accumulant en surface d'un matériau isolant électrique comme l'époxy empêchent de focaliser le faisceau d'électrons à un endroit précis.

L'information pouvant être obtenue par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microanalyse par rayon X est bien définie dans le livre de Goldstein et al. [GOL 1992]. Les échantillons étudiés ont l'avantage d'être constitués majoritairement de matériaux ayant des numéros atomiques élevés (Bi, Sb, Te, Se, Sn et Pb). Le volume d'interaction des électrons incidents en est réduit permettant ainsi d'obtenir de bonnes résolutions même pour des éléments de dimension inférieure au micromètre. La détection des électrons rétrodiffusés est principalement influencée par la composition chimique du matériau analysé. Lorsque le numéro atomique des éléments constituant le matériau augmente, la quantité d'électrons rétrodiffusés augmente et la région apparaît plus claire. Pour les électrons rétrodiffusés, les teintes obtenues dues aux éléments comme le nickel et le bismuth (ayant des numéros atomiques respectifs de 28 et 83) sont très différentes. Le nickel donne des teintes très foncées (l'époxy aussi), tandis que les métaux lourds ressortent de façon beaucoup plus pâle. Par contre, vu que plusieurs des éléments étudiés ont des numéros atomiques comparable (Sn, Sb et Te; Pb et Bi), il est difficile de différencier leur distribution à l'aide des teintes de gris obtenues par les électrons rétrodiffusés. Pour cette raison, pour identifier plus précisément la concentration relative des éléments à des endroits précis, les rayons X sont utilisés. Vu que la mesure par électrons rétrodiffusés est principalement utilisée pour l'analyse de la distribution des éléments dans les différentes couches et que le relief de la surface observée affecte leur mesure, il est important que la surface des échantillons coupés transversalement soit bien polie. De plus, leur volume d'interaction limite la résolution des éléments pouvant être observés. D'un autre côté, les électrons secondaires ont un volume d'interaction plus faible, mais ils ne fournissent pratiquement pas d'informations sur la composition chimique. Ils sont donc principalement utilisés pour observer le relief de la surface. Ils permettent d'analyser l'impact des attaques chimiques ainsi que le type de rupture rencontré lors des tests mécaniques. Finalement, la détection des rayons X caractéristiques fournit de l'information sur la présence de différents éléments chimiques à divers endroits sur les échantillons. Contrairement aux électrons secondaires qui ne peuvent parcourir qu'une faible distance à l'intérieur du matériau étudié dû à leur faible énergie, les rayons X ont une forte probabilité de sortie. La résolution latérale et en profondeur est limitée à une précision d'environ 1  $\mu\text{m}$ .

### 3.7 Caractérisation des propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des échantillons sont mesurées à l'aide d'essais de traction. L'objectif de ces tests est de vérifier l'adhérence des contacts ainsi que l'impact du procédé de fabrication sur les propriétés mécaniques des matériaux thermoélectriques.

Pour la réalisation des essais de traction, des échantillons ayant une surface de  $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  sont brasés à l'aide d'alliage 63%Sn-37%Pb à des prismes de cuivre de même section et d'environ 20 mm de long. Avec ce type d'éprouvette (voir Figure 3.3), la rupture peut soit se produire aux contacts ou dans le matériau thermoélectrique permettant ainsi d'identifier le point faible des pattes. Lors du brasage des pattes de  $25\text{ mm}^2$  sur les morceaux de cuivre, la température est augmentée de façon graduelle pendant environ 10 minutes jusqu'à environ  $200^\circ\text{C}$ . De cette façon, le matériau thermoélectrique n'est pas exposé à un choc thermique. Lors de la fusion de l'alliage de Sn-Pb, une pression appliquée par des ressorts vient joindre les deux blocs de cuivre à l'échantillon (voir Figure 3.3). Le montage est refroidi lentement en extrayant la chaleur, premièrement, par conduction, puis sous l'effet d'un jet d'air.

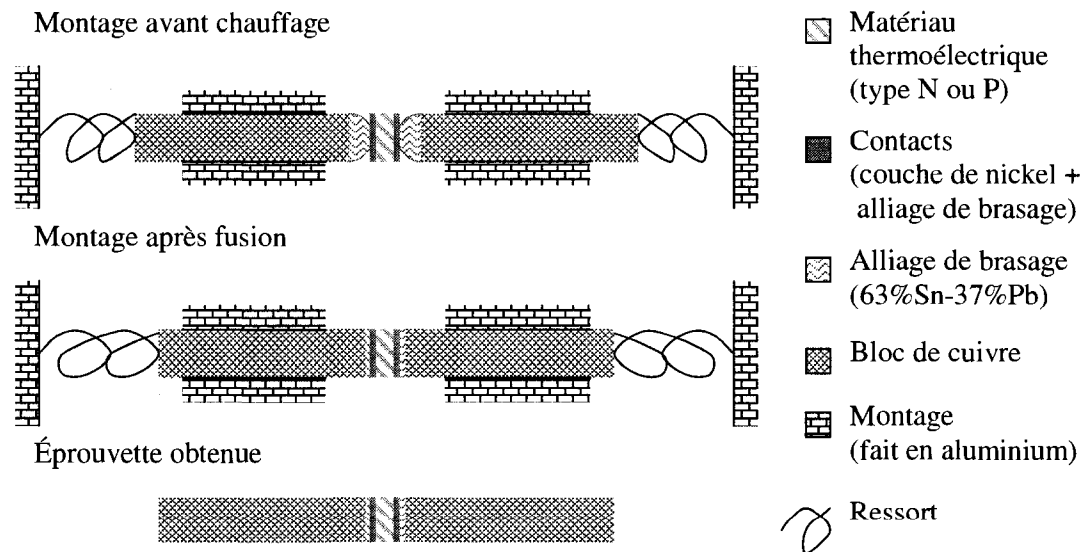


Figure 3.3: Schéma du montage utilisé pour obtenir les éprouvettes de traction.

L'essai de traction est réalisé à l'aide d'un montage où la tension est appliquée manuellement. Lors de l'élaboration du montage, une attention particulière a été portée sur le



positionnement le plus rectiligne possible de l'échantillon par rapport aux forces appliquées (voir Figure 3.4). Le système de levier permet d'appliquer des tensions allant jusqu'à 50 MPa. Avec une résistance à la traction de 209 MPa [ASM 2], les blocs de cuivre ne risquent pas de céder lors des essais de traction. En comparaison, les matériaux thermoélectriques étudiés résistent à des contraintes de 70 MPa à 100 MPa lors d'essai de flexion 3 points [VAS 2005]. Avec des résistances mécaniques respectives de 51,7 MPa et 40,7 MPa [ASM 2], les alliages de brasage 63%Sn-37%Pb et 95%Sn-5%Sb peuvent limiter les tensions pouvant être supportées par les échantillons.

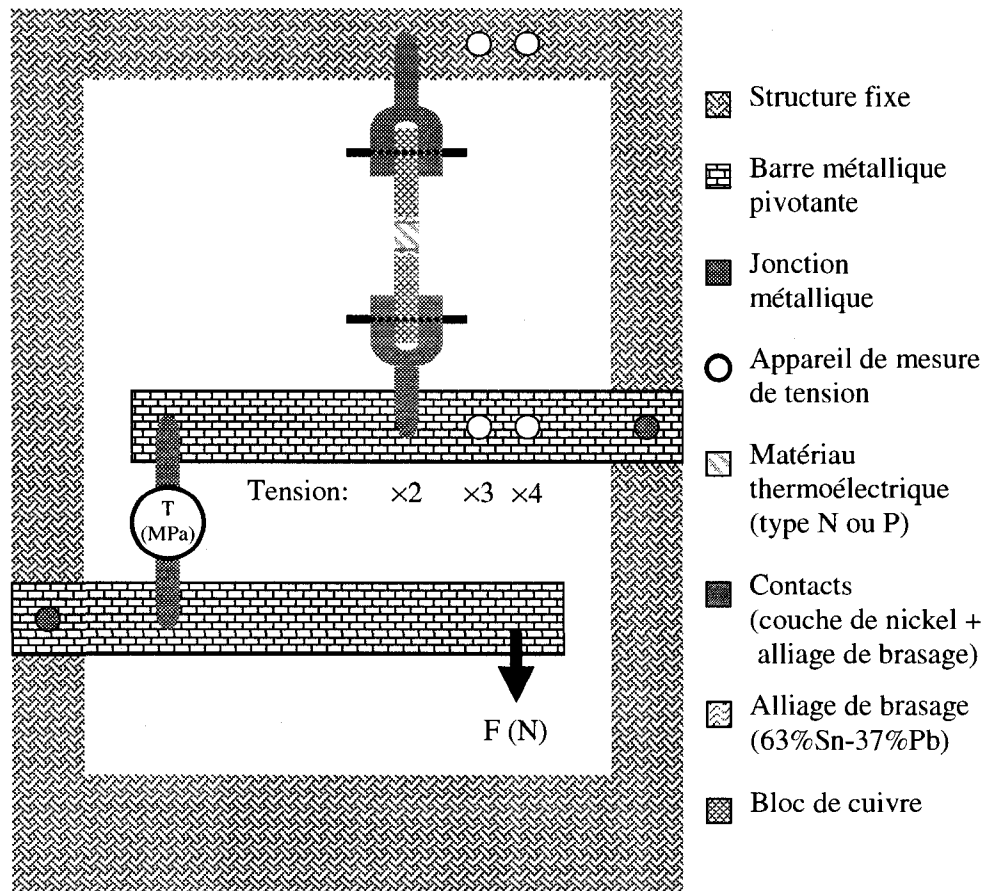


Figure 3.4: Schéma du montage permettant de réaliser les essais de traction.

Lorsqu'il faut déterminer la résistance en traction d'un empilement de couches, plusieurs facteurs peuvent venir influencer les valeurs obtenues. Les dimensions réduites et la forme non conventionnelle des éprouvettes de traction utilisées viennent compliquer la prise de mesures.

Parmi les sources d'erreur, il faut considérer l'incertitude sur la force appliquée et celle sur les dimensions des pattes. Si l'éprouvette formée ne donne pas un prisme rectiligne de  $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  dû à un décalage (voir Figure 3.5a) ou à une inclinaison (voir Figure 3.5b), les forces ne sont pas appliquées également sur toute la surface et une composante en cisaillement peut venir changer le comportement mécanique de l'ensemble. Vu que le test mécanique est la dernière étape d'un long procédé, il est également important qu'une grande attention soit portée sur chacune d'entre elles.

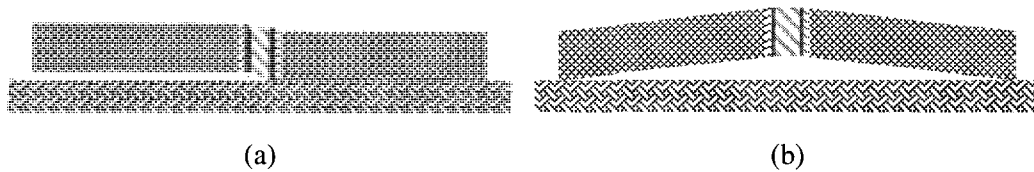


Figure 3.5: Schéma de défauts d'éprouvettes : (a) décalage et (b) inclinaison.

### 3.8 Caractérisation des propriétés électriques

Pour la mesure des propriétés électriques, des échantillons de 5 mm de côtés sont découpés à l'intérieur de rondelles de différentes épaisseurs. Pour obtenir les valeurs de résistivité électrique ( $\rho$ ), un montage de mesure Harman est utilisé (voir Figure 3.6). Le montage est composé d'une base et d'un cylindre creux ayant un diamètre de 14 mm et une hauteur de 11 mm. Lorsque fermé hermétiquement, un vide interne de 7 mTorr est obtenu à l'aide d'une pompe mécanique. Avant de déposer l'échantillon de façon verticale sur la base servant de puits de chaleur, deux plaques de cuivre ayant des épaisseurs de 0,3 mm et de 2 mm doivent être brasées à chaque extrémité à l'aide de l'alliage 63%Sn-37%Pb. Sur chacune d'elle, deux fils de cuivre d'environ 10 cm de long et de 0,1 mm de diamètre servent à faire circuler un courant électrique à l'intérieur de l'échantillon et deux autres servent à mesurer la différence de potentiel générée. Des fils de cuivre et de constantan d'environ 10 cm de long et de 0,1 mm de diamètre servant de thermocouple sont également brasés sur les plaques de cuivre.

La méthode simple, élaborée par T.C. Harman [HAR 1958], permet de mesurer  $Z$ ,  $\alpha$  et  $\rho$  en une seule série de mesure. Ces paramètres sont obtenus en utilisant les effets Peltier et Seebeck en appliquant un courant électrique ( $I$ ) à un circuit intégrant le matériau thermoélectrique à

caractériser (voir Figure 3.6). Par effet Peltier, une différence de température est induite entre les deux jonctions. Par effet Seebeck, cette différence de température génère une différence de potentiel. Les fils connectés à chaque extrémité du matériau thermoélectrique mesurent la différence de potentiel en fonction du temps. À la Figure 3.7, une évolution typique de la différence de potentiel est montrée en relation avec le courant appliqué. Il est intéressant de noter qu'immédiatement après avoir appliqué le courant (au temps 2), une différence de potentiel ( $V_{ca}$ ) est induite due à la résistance électrique du matériau thermoélectrique. En assumant que le matériau thermoélectrique est un prisme rectangulaire parfait de composition homogène avec une longueur «  $L$  » et une section d'aire «  $a \times b$  », la mesure de  $V_{ca}$  permet de calculer la résistance électrique ( $R_{el}$ ) et la résistivité électrique ( $\rho$ ) de l'échantillon (voir Équation 3.1). Sous un courant continu, une différence de température est générée par effet Peltier entre les extrémités provoquant ainsi l'augmentation de la différence de potentiel jusqu'à un état stationnaire atteint au temps 3 ( $V_{cc}$ ). Le coefficient Seebeck ( $\alpha$ ) et la figure de mérite ( $Z$ ) sont calculés à partir des valeurs  $V_{ca}$ ,  $V_{cc}$  et des températures mesurées. Vu que l'asymétrie du montage, il est nécessaire de réaliser les mesures en laissant se stabiliser la température sans appliquer de courant (temps 4 et 5) et en répétant le même cycle avec un courant inverse (temps 6 à 9). Le courant appliqué est de 50 mA et le temps d'homogénéisation de la température est de 5 minutes.

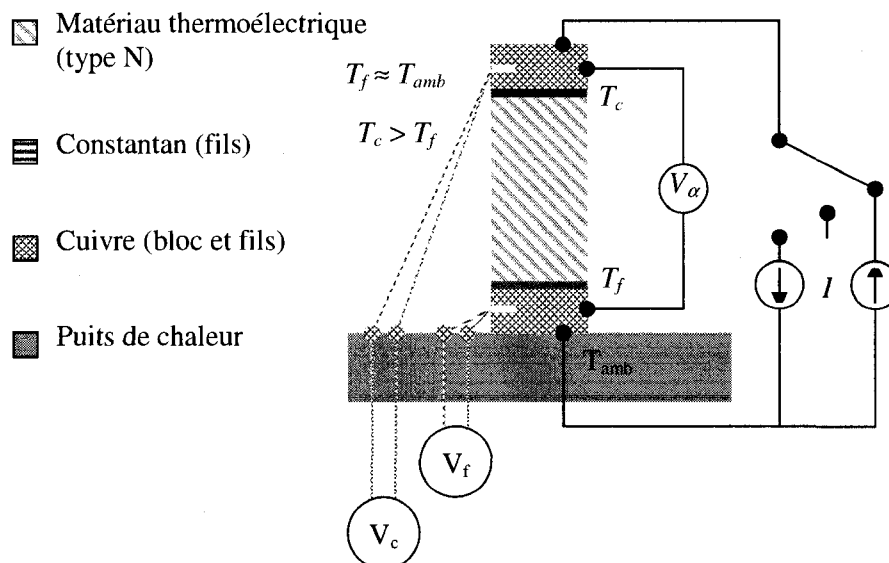


Figure 3.6: Schéma d'un montage Harman.

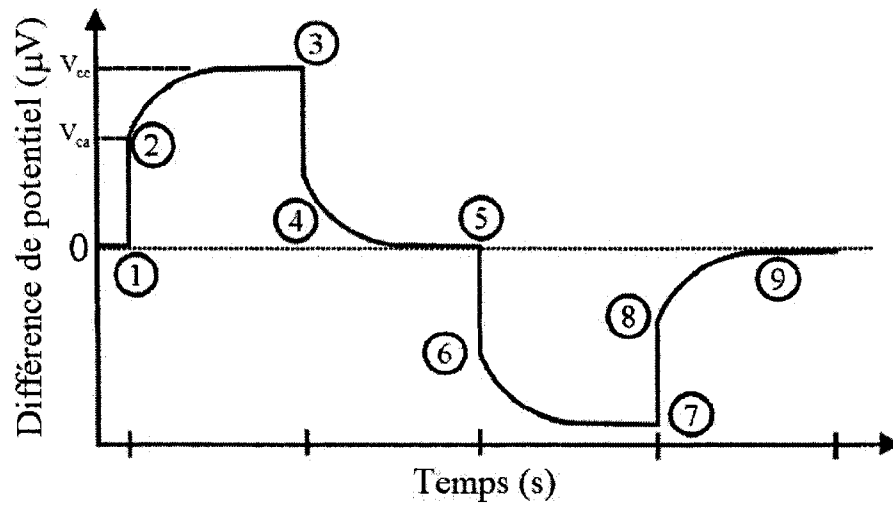


Figure 3.7: Différence de potentiel mesurée en fonction du temps [FRE 2005].

Équation 3.1:

$$\rho = R_{el} \frac{ab}{L} = \frac{V_{ca}}{I} \frac{ab}{L} [\Omega \cdot m]$$

Lors des mesures, plusieurs facteurs peuvent engendrer un certain pourcentage d'erreur. La précision des appareils mesurant la température et le voltage est déterminante pour l'obtention de valeurs précises. Les faibles incertitudes sur les différences de température ( $\pm 0,001^\circ\text{C}$ ) et les voltages ( $\pm 0,1 \mu\text{V}$ ) engendre une incertitude de moins de 1% sur les mesures de  $\rho_{eff}$  pour les échantillons ayant une longueur supérieure à 1 mm. Dans le cas des échantillons de moins de 1 mm, la température à la jonction supérieure se stabilise rapidement et l'écart de température entre les deux extrémités est faible limitant grandement la précision des mesures. Dans ce cas, l'incertitude peut atteindre plus de 10% des valeurs obtenues. La précision sur la dimension des pattes est estimé à  $\pm 50 \mu\text{m}$  après les étapes de coupe et d'attaque chimique. Pour des pattes d'environ 0,5 mm de longueur, cette imprécision sur les dimensions engendre une incertitude de plus de 10%. Les propriétés mesurées sont également influencées par la position de la rondelle à l'intérieur de la tige ainsi que la position de la patte à l'intérieur de la rondelle. Afin d'avoir des matériaux ayant des paramètres comparables, les rondelles ont été prises vers la fin des tiges extrudés, soit où les pressions et les vitesses d'extrusion sont les plus constantes. Afin de tenir compte de la texture inhomogène à l'intérieur des rondelles, les pattes utilisées pour les tests électriques se retrouvent à une position la plus centrale possible.

## CHAPITRE 4 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

Le procédé de fabrication développé permet d'obtenir des contacts électriques en recouvrant le matériau thermoélectrique de type N et P par des couches de nickel (entre 1  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) et d'alliage de brasage (95%Sn-5%Sb ou 63%Sn-37%Pb). À partir de la théorie décrite dans le Chapitre 2 ainsi que de la procédure expérimentale utilisée (voir Chapitre 3), le comportement des matériaux thermoélectriques à base de tellure de bismuth face au traitement de surface, à la déposition de la barrière de diffusion et à une étape de mouillage de surface par l'alliage de brasage est étudié dans ce chapitre. La caractérisation des propriétés est faite de façon à analyser la résistance mécanique de l'empilement des différentes couches, l'efficacité de la couche de nickel comme barrière de diffusion et le comportement électrique des contacts obtenus. Avec ces différents tests, il est possible d'identifier les paramètres ayant un impact significatif lors du procédé de fabrication des contacts.

Ce chapitre est séparé en six sections. Parmi ces sections, les impacts des procédés (1) d'extrusion, (2) de traitement de surface, (3) de plaquage et (4) de mouillage sont présentés. De plus, une analyse des propriétés mécaniques, électriques et thermoélectriques en fonction de la longueur des pattes permet de caractériser les contacts (5). Tous les résultats présentés dans ces sections concernent les matériaux thermoélectriques à base de tellure de bismuth de type N. Cette étude extensive est due à la plus grande disponibilité de ces alliages. Malgré qu'il y ait eu moins de tests réalisés avec les alliages de type P, la section 4.6 est réservée à la comparaison des résultats des échantillons de type P avec ceux obtenus pour le type N.

L'ordre choisi pour présenter les résultats suit les étapes du procédé de fabrication des contacts. L'élaboration du procédé, bien que parfois réalisée en parallèle, a suivi grossièrement les lignes directrices suivantes. Initialement, un grand nombre d'échantillons sablés ont été utilisés pour trouver une méthode pour activer la réaction de plaquage. Avec le procédé de plaquage développé, les résistances mécaniques variaient grandement et les valeurs maximales ont saturé rapidement. Il fallait donc développer un procédé d'attaque chimique pour éliminer la couche affectée mécaniquement. Dû au perfectionnement du procédé de fabrication, de nouveaux paramètres prenaient de l'importance. Pour cette raison, il a fallu standardiser la déposition de la couche de nickel. Il fallait également développer une technique méthodique de mouillage de la surface de nickel par l'alliage de brasage. La méthode de trempe a été

développée de façon graduelle en remplacement de l'utilisation du fer à souder. Cette étape, bien qu'en apparence simple, a nécessité la récolte de beaucoup d'informations dans la littérature car certains paramètres, à priori négligés, avaient un impact considérable. La température de l'alliage, la durée de la trempe et le préchauffage sont les paramètres dont le contrôle est devenu primordial. L'acquisition d'une scie automatique a permis d'ajouter un contrôle supplémentaire sur l'épaisseur des rondelles. Bien que ce paragraphe ne décrive que brièvement l'évolution du procédé, il donne un aperçu des défis auxquelles il a fallu s'attaquer. L'impact de tous ces paramètres est décrit plus extensivement dans les sections suivantes.

Des résultats ont été recueillis au courant de toute cette évolution. Plus de 200 rondelles ont été préparées et plus de 300 essais de traction ont été réalisés durant ce projet de recherche. En regroupant par thème les différentes études réalisées, il est possible d'avoir une vue d'ensemble du procédé. Afin de s'assurer de bien isoler certains paramètres, une série d'échantillons a été réalisée à la fin des recherches à l'aide d'un procédé de fabrication standardisé. Ce sont principalement ces résultats qui sont présentés dans ce mémoire. Cependant, afin d'avoir une meilleure vue d'ensemble, il y a certains tableaux et graphiques qui englobent une plus grande quantité d'échantillons. Dans ces cas, il faut considérer que ces échantillons ont pour la majorité été fabriqués en cours de développement du procédé. Il ne faut donc pas se surprendre de la grande variance des résultats obtenus.

#### **4.1 Matériaux thermoélectriques**

Vu que l'objectif de cette maîtrise est de développer un procédé de fabrication des contacts électriques de modules thermoélectriques, peu d'effort a été porté sur le développement du procédé de fabrication et l'optimisation des propriétés thermoélectriques des pattes obtenues. Les tiges utilisées n'avaient donc pas nécessairement des propriétés thermoélectriques optimales. Par contre, malgré que la composition et la concentration de dopage puissent s'éloigner des valeurs optimales, il est important que le procédé de fabrication donne comme résultat des tiges n'ayant pas de défauts pouvant affecter ses propriétés mécaniques.

Le Tableau 4.1 compare la résistance mécanique maximum mesurée par essai de traction pour différentes tiges extrudées. Les tiges sont présentées dans l'ordre dans lequel les essais de traction ont été réalisés et le nombre d'essais est inclus dans le tableau. Pour chaque tige, les

différents procédés de fabrication utilisés sont mentionnés et les paramètres ayant permis d'obtenir la résistance mécanique maximale sont soulignés. La distinction entre un plaquage autocatalytique (auto.) et électrolytique (élec.) est faite dans le tableau. La méthode de mouillage est également mentionnée (à l'aide d'un « fer » à souder ou lors d'une « trempe »). Il est intéressant de remarquer que lorsque les matériaux n'ont subi qu'un sablage sans attaque chimique (extrusions A et C), la résistance mécanique est réduite due à la présence d'une couche affectée mécaniquement. En considérant que le procédé de fabrication était en développement lors de l'élaboration des échantillons utilisant les extrusions B et D, l'écart entre les résistances mécaniques des échantillons ayant subi une attaque chimique est relativement faible. Les résultats obtenus pour les tiges E, F et G démontrent que les propriétés mécaniques des tiges utilisées sont similaires malgré que les compositions, la porosité et les propriétés électriques puissent varier d'une extrusion à l'autre. Les propriétés mécaniques des tiges de même type (N ou P) sont donc assumées comme étant les mêmes lors de l'analyse des résultats des sections suivantes.

Tableau 4.1: Résistances mécaniques en traction pour différentes tiges extrudées de type N.

Extrusion	Résistance mécanique maximum	Nombre d'essais de traction	Sablage	Attaque chimique	Plaquage	Mouillage
A	26,8 MPa	113	oui	non	auto.	fer
B	36,9 MPa	75	oui / <u>non</u>	<u>oui</u> / non	auto.	fer
C	22,8 MPa	4	oui	non	auto.	fer
D	32,1 MPa	14	non	oui	auto.	trempe
E	39,1 MPa	24	<u>oui</u> / non	<u>oui</u> / non	<u>auto.</u> / élec.	trempe
F	39,1 MPa	11	oui	oui	auto.	trempe
G	42,8 MPa	55	<u>oui</u> / non	oui	auto.	trempe

Vu que le Tableau 4.1 ne présente que les valeurs maximales pour chaque tige, la grande variance des résultats n'est pas perceptible. Cette variance est causée par la grande quantité d'étapes de fabrication ainsi que par le nombre élevé de paramètres ayant une influence sur les propriétés mécaniques finales. En plus de la grande variance des résultats, les dimensions considérables des prismes utilisées (5 mm de côté par rapport à un diamètre des rondelles d'environ 25 mm) pour les essais de traction et pour les mesures électriques ne permettent pas un grand nombre de mesures par rondelle limitant ainsi la possibilité de caractériser les propriétés mécaniques selon la position à l'intérieur d'une même rondelle. Comme pour les mesures de résistivité électrique réalisées par Vasilevskiy [VAS 2002A] montrant un facteur de texture  $f_\rho$  ne variant que très faiblement selon la position radiale (voir Figure 2.5), l'effet de la texture sur les propriétés mécaniques serait trop faible pour avoir un impact significatif en comparaison avec la variance des résultats. La position des échantillons à l'intérieur d'une rondelle n'est donc pas considérée dans le cadre de cette maîtrise.

## **4.2 Coupe et traitement de surface**

La coupe et le traitement de surface permettent d'obtenir des rondelles prêtes pour accueillir les couches de nickel et d'alliage de brasage formant les contacts. Comme il a été mentionné à la section 4.1, la couche affectée mécaniquement limite la résistance mécanique des contacts. Pour cette raison, il a fallu développer un procédé d'attaque chimique afin d'éliminer cette couche et d'améliorer les propriétés mécaniques des contacts. Le développement de ces traitements de surface et leurs impacts sont décrits dans cette section.

### **4.2.1 Coupe**

Lors de ce projet de recherche, deux types de scie ont été utilisés tout en utilisant la même lame. Malgré que les vitesses de coupe et de rotation de la lame ne soient pas les mêmes dans les deux cas, le fini de surface des rondelles coupées était comparable durant développement du procédé de fabrication.

Utilisant une lame faite de particules abrasives de diamant de 92  $\mu\text{m}$ , la surface des rondelles coupées est composée d'une couche affectée mécaniquement d'une épaisseur totale d'environ 400  $\mu\text{m}$  alors que la profondeur de la région déformée significativement se limite à environ



10  $\mu\text{m}$  (voir section 3.2). Les sections 4.2.2 et 4.2.3 traitent de l'impact de cette couche affectée mécaniquement ainsi que des moyens utilisés pour l'éliminer. En utilisant cette lame avec la scie électronique, il est possible d'obtenir des épaisseurs ne variant que de  $\pm 3 \mu\text{m}$ . Lors de la fabrication de module, ce faible écart pourra être compensé par l'épaisseur (5  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$ ) de l'alliage de brasage déposée lors de l'étape de mouillage. Les contraintes induites lors de la découpe des pattes (5 mm  $\times$  5 mm) à l'intérieur des rondelles n'ont pas provoqué la délamination des couches de nickel ou la fissuration des matériaux thermoélectriques.

#### 4.2.2 Sablage

Bien que le sablage des rondelles consomme du temps et rend difficile le contrôle dimensionnel, il est intéressant dans le cadre de ce projet de vérifier l'impact de la couche affectée mécaniquement en utilisant des papiers abrasifs ayant des particules de différentes tailles (115  $\mu\text{m}$ , 53  $\mu\text{m}$  et 23  $\mu\text{m}$ ). Le traitement mécanique de la surface étant la première étape du processus de fabrication des contacts, cette étude fut principalement réalisée au début du projet. À ce moment, les étapes de plaquage, de mouillage et de caractérisation des propriétés mécaniques étaient en développement.

Le graphique de la Figure 4.1 présente la distribution des résistances mécaniques des échantillons ayant subi un sablage avec des papiers sablés ayant des particules abrasives de 115  $\mu\text{m}$  et 53  $\mu\text{m}$ . Les écarts types élevés (soit de 5,8 MPa et 7,3 MPa) sont dus au contrôle difficile de la qualité de la surface lors du sablage manuel, l'amélioration graduelle du procédé de plaquage, l'utilisation d'un fer à souder pour le mouillage de la surface (procédé beaucoup moins systématique que la trempe) ainsi qu'une préparation des éprouvettes de traction imparfaite.

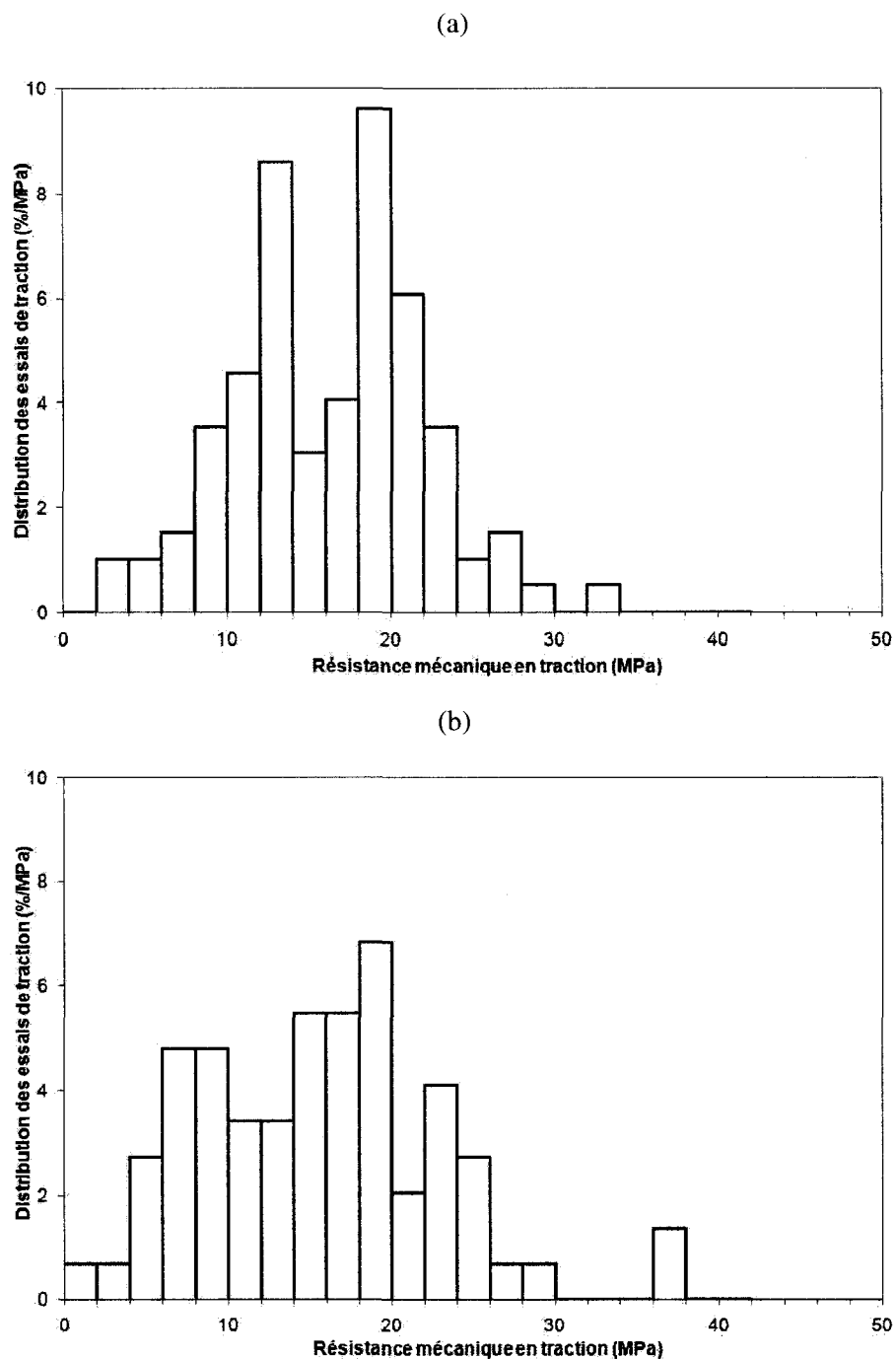


Figure 4.1 : Distribution des valeurs de résistance mécanique pour des essais de traction réalisés avec des échantillons de type N sablés avec des papiers abrasifs (a) de 115  $\mu\text{m}$  (120 grit) et (b) de 53  $\mu\text{m}$  (240 grit).

La moyenne des résistances mécaniques pour les échantillons sablés est de 16 MPa. Ces faibles valeurs en comparaison avec les valeurs maximales obtenues sont dues à la couche affectée mécaniquement. Lors de ces essais de traction, la surface de rupture se retrouve principalement à l'interface entre le matériau thermoélectrique et la couche de nickel. Malgré que quelques grains aient subi une rupture intragranulaire caractérisée par des lignes parallèles comme celles visibles à la Figure 2.30, un pourcentage considérable de la surface de rupture (voir Figure 4.2) est constitué de faces planes semblables à celles obtenues lorsqu'un essai de flexion est exécuté dans le plan perpendiculaire à l'axe d'extrusion (voir Figure 2.8). Comme l'explique Osvenskii et al. [OSV 2001B], le traitement mécanique de surface est la cause de la formation de la couche fragmentée dans laquelle les grains sont orientés de façon à ce que l'axe  $c$  soit perpendiculaire à la surface recouverte par la barrière de diffusion. Avec cette orientation, la couche superficielle affectée mécaniquement est le facteur limitant la résistance mécanique des pattes.

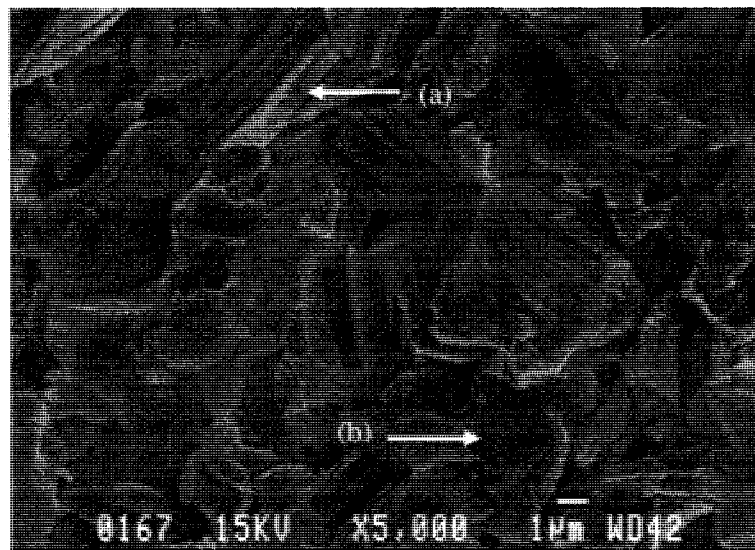


Figure 4.2: Image MEB (électrons secondaires) de la surface de rupture d'un échantillon (type N) sablé (sans attaque chimique) avec des grains ayant l'axe  $c$  (a) perpendiculaire et (b) parallèle à l'axe de traction.

Le Tableau 4.2 présente une rétrospective des essais de traction en fonction de l'épaisseur de la couche affectée mécaniquement. La moyenne des résistances mécaniques est pratiquement la même que les échantillons aient subi un sablage ou non. Le sablage n'a donc pas d'effet positif

significatif. Dès que la surface du matériau thermoélectrique est composée d'une couche affectée mécaniquement, la résistance en traction en est réduite.

Tableau 4.2: Influence de l'épaisseur de la couche affectée mécaniquement sur la résistance mécanique lors des essais de traction d'échantillons de type N.

Traitement de surface	Coupe	Sablage	
Taille des particules abrasives	92 $\mu\text{m}$	115 $\mu\text{m}$	53 $\mu\text{m}$
Épaisseur totale de la couche affectée mécaniquement	400 $\mu\text{m}$	260 $\mu\text{m}$	130 $\mu\text{m}$
Couche déformée significativement ( $\geq 5\%$ de compression)	10 $\mu\text{m}$	35 $\mu\text{m}$	20 $\mu\text{m}$
Nombre d'essais de traction	4	99	73
Résistance minimale	8,6 MPa	2,7 MPa	1,8 MPa
Résistance moyenne	15,5 MPa	16,3 MPa	15,6 MPa
Résistance maximale	20,0 MPa	32,6 MPa	36,9 MPa
Écart type	4,9 MPa	5,8 MPa	7,3 MPa

L'adhésion de la couche de nickel sur une surface polie a également été testée. Par contre, aucun des trois échantillons polis n'a pu subir d'essai de traction : soit que la couche de nickel se délamine en devenant trop épaisse durant le processus ou que les éprouvettes se brisent à l'interface entre le matériau thermoélectrique et la couche de nickel avant même l'essai de traction. Ces résultats démontrent bien l'importance de la rugosité de la surface afin de permettre l'adhérence mécanique de la couche de nickel.

### 4.2.3 Attaque chimique

Afin d'éliminer la couche affectée mécaniquement qui a un effet limitant sur les propriétés mécaniques des contacts, un procédé d'attaque chimique a été développée. Avant d'obtenir le procédé constitué d'une série de sept bains (1HCl:3HNO<sub>3</sub>, 1HCl:1HNO<sub>3</sub>, 3HCl:1HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH et H<sub>2</sub>O), plusieurs solutions (HF, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ont été testées de façon à comprendre l'effet de chacune d'entre elle. À partir de ces solutions, il a été possible de constater l'oxydation de la surface, l'apparition d'une couleur rougeâtre en surface due à la présence d'ions de sélénium dans les échantillons de type N et la formation de piqûres à la surface lors de l'utilisation de HNO<sub>3</sub> concentré. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Faust [FAU 1966].

Malgré qu'aucun article consulté ne traite de l'utilisation d'un bain à ultrasons lors de l'attaque chimique d'alliage à base de tellure de bismuth, l'effet positif des ultrasons sur l'uniformité du fini de surface a été détecté rapidement. En comparaison, pour un échantillon subissant une attaque chimique sans l'utilisation d'ultrasons, un gradient de couleur se forme à la surface. De plus, des piqûres se concentrent quasi exclusivement sur le contour des rondelles. En contrepartie, avec des ultrasons, les bulles formées lors des attaques sont évacuées de la surface, les piqûres apparaissent plus tardivement, le taux d'attaque est augmenté et le fini de surface obtenu est homogène. Les ultrasons permettent également de détacher les particules les plus faiblement liées. Tous ces points positifs rendent l'utilisation d'un bain à ultrasons favorable lors des attaques chimiques.

Vu que lors de l'attaque chimique, les rondelles sont trempées durant une minute à l'intérieur de sept solutions différentes (1HCl:3HNO<sub>3</sub>, 1HCl:1HNO<sub>3</sub>, 3HCl:1HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>O), il est intéressant de vérifier leurs effets respectifs. Les taux d'attaque obtenus pour un échantillon avec les sept bains de 1 minute sont répertoriés au Tableau 4.3. Le taux d'attaque élevé de la solution 1HCl:3HNO<sub>3</sub> peut rendre plus difficile le contrôle du procédé, mais elle permet de s'assurer d'éliminer la couche affectée mécaniquement. Lors des futurs tests, il serait intéressant d'utiliser une solution initiale moins concentré en HNO<sub>3</sub> afin d'avoir un meilleur contrôle sur l'attaque. Dans ce cas, la durée de l'attaque pourrait être augmentée afin de compenser la réduction du taux d'attaque. La masse totale attaquée est de 25,7 µm. L'épaisseur de la couche gravée varie grandement d'un échantillon à l'autre dû à l'évolution dans le temps

de la réactivité des solutions à base de HCl et HNO<sub>3</sub>. Sur les quatorze échantillons dont l'épaisseur gravée a été déterminée, l'écart type est de 5,5  $\mu\text{m}$ .

Tableau 4.3: Taux d'attaque des solutions utilisés avec un échantillon de type N.

1HCl:3HNO <sub>3</sub>	11,6 $\pm$ 0,2 $\mu\text{m}/\text{min}$
1HCl:3HNO <sub>3</sub>	6,1 $\pm$ 0,2 $\mu\text{m}/\text{min}$
1HCl:3HNO <sub>3</sub>	3,3 $\pm$ 0,2 $\mu\text{m}/\text{min}$
HCl	1,5 $\pm$ 0,2 $\mu\text{m}/\text{min}$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,4 $\pm$ 0,2 $\mu\text{m}/\text{min}$
CH <sub>3</sub> COOH	0,5 $\pm$ 0,2 $\mu\text{m}/\text{min}$
H <sub>2</sub> O	0,3 $\pm$ 0,2 $\mu\text{m}/\text{min}$

Quatre échantillons ont été préparés de façon à pouvoir observer les finis de surface (voir Figure 4.3) obtenus après les bains de (a) 1HCl:3HNO<sub>3</sub>, (b) HCl, (c) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et (d) après la procédure complète. À la fin de chaque procédé, les bains de CH<sub>3</sub>COOH et H<sub>2</sub>O sont utilisés respectivement afin de limiter l'effet d'oxydation lors de l'exposition à l'air et d'éliminer toute trace des solutions chimiques, mais dans les cas (a), (b) et (c), ces deux bains sont réalisés sans ultrasons. La couche de passivation formée par la réaction avec le mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique est évidente après le premier bain. Malgré que le fini de surface visible à la Figure 4.3a soit homogène, les propriétés mécaniques de la couche formée sont faibles. La différence entre les Figures 4.3b, 4.3c et 4.3d est moins évidente. Après la solution d'acide chlorhydrique concentré, le fini de surface n'évolue pas beaucoup. Une couleur grise pâle est obtenue dans tous les cas. Cette faible différence se remarque également par le faible écart entre les épaisseurs gravées compris entre 22  $\mu\text{m}$ , après la série de bain avec HCl, et 25  $\mu\text{m}$ , après l'attaque complète. Contrairement à l'échantillon (a) dont la rugosité est homogène sur toute la surface (voir Figure 4.3a), ces trois échantillons sont constitués de régions lisses prenant des formes circulaires séparés par des régions plus rugueuses. Les régions lisses semblent être l'étape préliminaire avant la formation des piquûres et probablement qu'elles se

retrouvent également en-dessous de la couche de passivation de l'échantillon (a). Comme il a été mentionné précédemment, une surface lisse ne permet pas une bonne adhérence de la couche de nickel. Il est donc préférable d'éviter la formation de ce type de région ou, à tout de moins, éviter la formation de piqûres profondes. Bien que ces régions lisses se retrouvent sur les trois échantillons, pour l'échantillon ayant subi la procédure complète (voir Figure 4.3d), les régions lisses sont les plus poreuses permettant ainsi un meilleur ancrage mécanique de la couche plaquée. Par contre, ce sont les régions rugueuses qui changent le plus avec les bains de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . En comparant les Figures 4.3b et 4.3c, l'effet de désoxydation de l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) est perceptible par l'augmentation de la rugosité. La diminution de la concentration de  $\text{HNO}_3$  dans les solutions permet la réduction de la couche de passivation (différence entre les Figures 4.3a et 4.3b), mais c'est le caractère antioxydant de l'acide sulfurique qui permet de dissoudre les différents oxydes et sels oxydés laissés par l'attaque avec les solutions de  $\text{HCl}$  et  $\text{HNO}_3$  (différence entre les Figures 4.3b et 4.3c). Après une augmentation substantielle de la concentration de Se en surface après les bains dans les solutions de  $\text{HCl-HNO}_3$ , la concentration relative du Se par rapport au Te diminue après la trempe dans la solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Contrairement au Se, le Sb est pratiquement indétectable à la surface tout au long des étapes d'attaque chimique. Finalement, les orifices formés par le détachement, lors des bains ultrasoniques d'acide acétique et d'eau distillée, de particules faiblement ancrées favorise l'adhérence mécanique de la couche de nickel.

La distribution des résistances mécaniques pour les échantillons ayant subi une attaque chimique (voir Figure 4.4a) s'étend à des valeurs plus élevées que ceux seulement sablés (voir Figure 4.1). La valeur moyenne est de 23,8 MPa pour les échantillons attaqués en comparaison à environ 16 MPa lorsque sablés. Cette valeur monte à plus de 30 MPa (voir Figure 4.4b) en ne considérant que les échantillons ayant subi un essai de traction après l'élaboration de mouillage par trempe. L'obtention de ruptures volumiques à l'intérieur du matériau thermoélectrique et de résistances mécaniques maximales de 42,8 MPa montre que l'attaque chimique sur une épaisseur de 25  $\mu\text{m}$  est suffisante pour éliminer la couche affectée nuisant aux propriétés mécaniques des pattes. Selon les épaisseurs mentionnées au Tableau 4.2, l'important afin d'assurer une adhérence suffisante du contact est d'éliminer la couche déformée significativement où les grains sont réorientés de façon à ce que l'axe c se retrouve parallèle à l'axe de traction. Le restant de la couche affectée mécaniquement ayant subi un niveau de compression inférieure à

5% ne semble pas avoir des propriétés mécaniques inférieures à celles du matériau initial vu les ruptures volumiques générées. La surface de rupture après une attaque chimique (rupture volumique) est différente de celle après sablage (rupture près de la couche de nickel). À la Figure 4.5, la grande majorité de la surface est constituée de rupture intragranulaire où l'axe  $c$  se retrouve dans le plan parallèle à la surface comme pour l'essai de flexion réalisé parallèlement à l'axe d'extrusion (voir Figure 2.8a). Pour les quelques grains où les fissures se sont propagées le long du plan de clivage, ces faces planes ne se retrouvent pas perpendiculairement à l'axe de traction contrairement à la Figure 4.2 où le traitement mécanique de surface avait affecté l'orientation cristalline des grains.

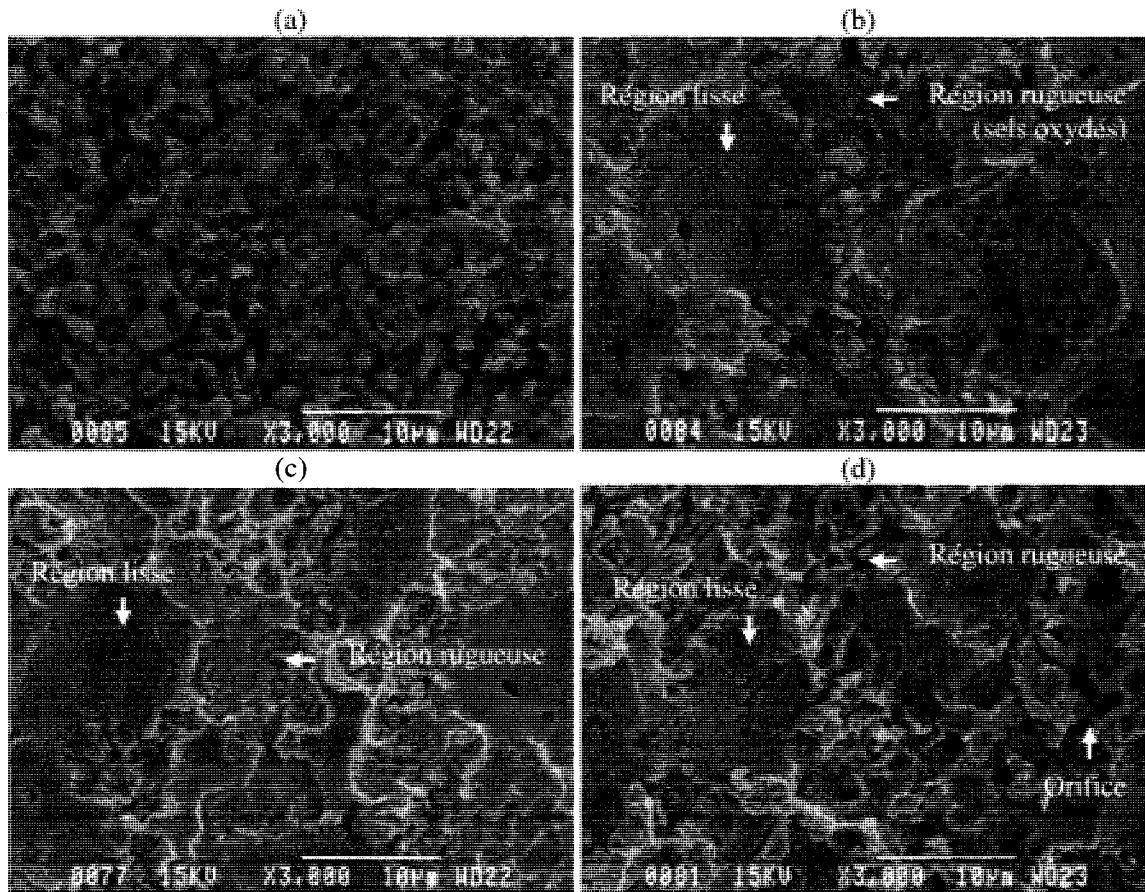


Figure 4.3: Images MEB (électrons secondaires) de surface d'échantillon de type N

après différentes attaques chimiques : (a) 1HCl:3HNO<sub>3</sub>;

(b) 1HCl:3HNO<sub>3</sub>, 1HCl:1HNO<sub>3</sub>, 3HCl:1HNO<sub>3</sub>, HCl;

(c) 1HCl:3HNO<sub>3</sub>, 1HCl:1HNO<sub>3</sub>, 3HCl:1HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et

(d) 1HCl:3HNO<sub>3</sub>, 1HCl:1HNO<sub>3</sub>, 3HCl:1HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>O.



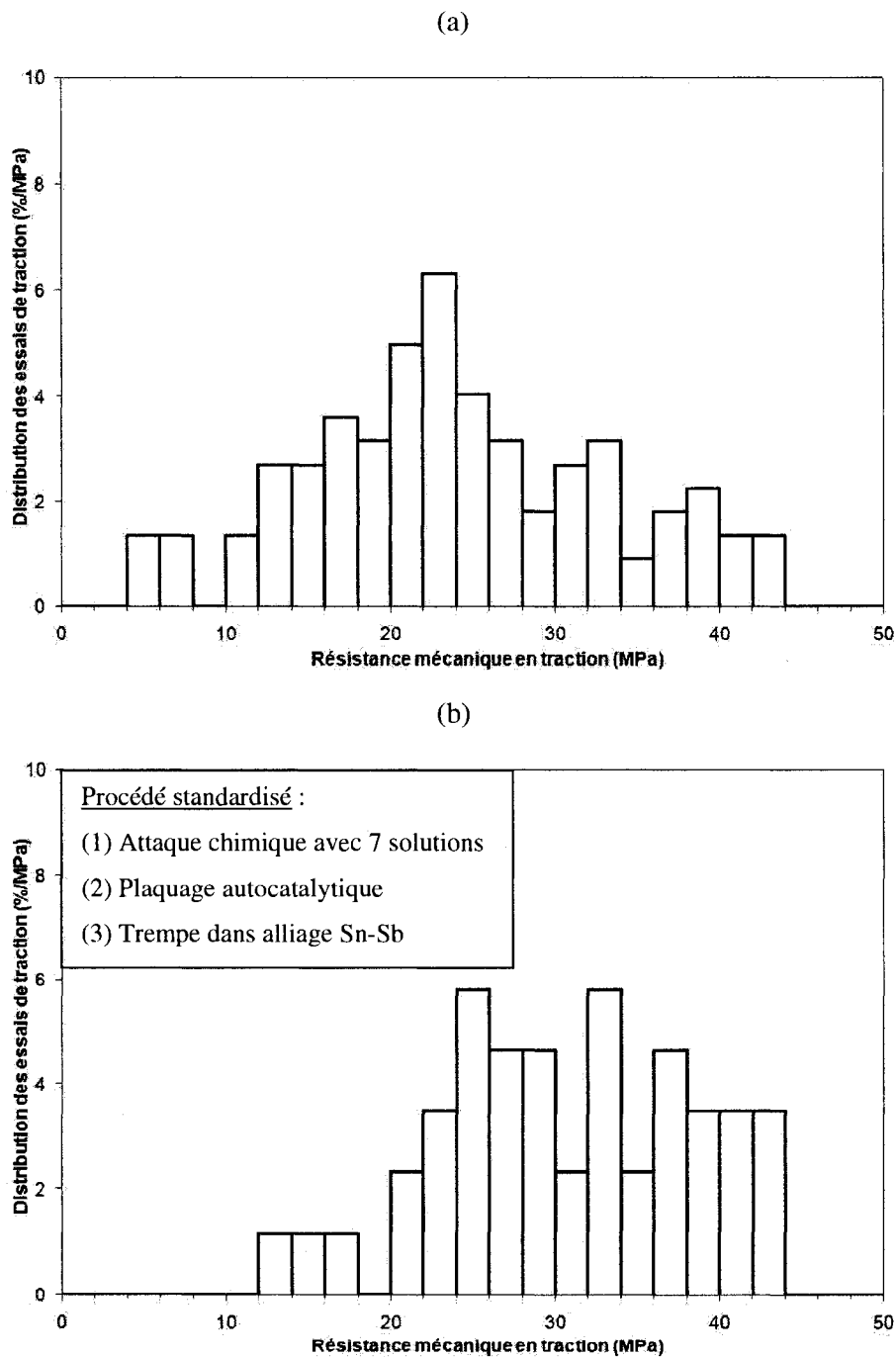


Figure 4.4 : Distribution des valeurs de résistance mécanique pour des essais de traction réalisés avec des échantillons de type N ayant subi (a) une attaque chimique et (b) une procédure standardisée.

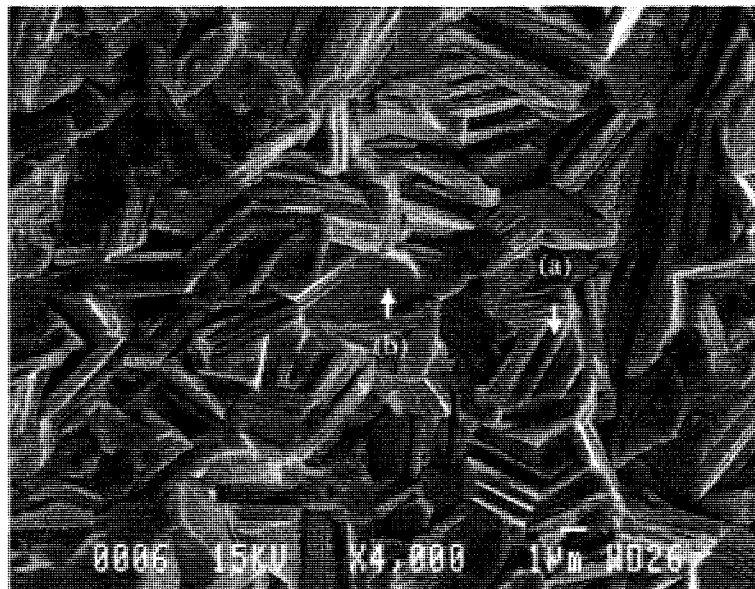


Figure 4.5: Image MEB (électrons secondaires) de la surface de rupture d'un échantillon de type N ayant subi une attaque chimique dont les fissures se sont propagées (a) parallèlement à l'axe c et (b) le long du plan de clivage.

Avec une résistance électrique de contact de l'ordre de  $10^{-9} \Omega \cdot m^2$  (voir la section 4.5.2 pour la caractérisation électrique complète des contacts), les propriétés électriques obtenues suite au procédé d'attaque chimique sont satisfaisantes. La comparaison des résistivités effectives ( $\rho_{eff}$ ) entre deux échantillons ayant subi une procédure incluant ou non un bain de  $H_2SO_4$  semble démontrer l'importance de l'élimination de la couche d'oxyde de surface. Le caractère désoxydant du  $H_2SO_4$  a permis de baisser la résistivité effective de  $15,54 \mu\Omega \cdot m$  à  $15,08 \mu\Omega \cdot m$ . En considérant que la résistivité réelle ( $\rho$ ) de ces deux échantillons de 5 mm d'épaisseur est de  $14,90 \mu\Omega \cdot m$  (cette valeur est calculée à la section 4.5.2), ces différences équivalent à la réduction de la résistance électrique de contact de  $1,6 \times 10^{-9} \Omega \cdot m^2$  à  $0,5 \times 10^{-9} \Omega \cdot m^2$ . Il faut cependant mentionner que d'autres facteurs, comme la variation de la résistivité le long de la tige extrudée, peuvent influencer la valeur de résistivité mesurée.

### 4.3 Barrière de diffusion

Cette section se concentre sur l'utilisation d'une couche de nickel comme barrière de diffusion entre le matériau thermoélectrique et l'alliage de brasage ainsi que sur les propriétés mécaniques obtenues. Vu la complexité du procédé de plaquage, un projet de recherche pourrait être dédié entièrement au développement et à l'optimisation du plaquage de la couche de nickel. Afin de sauver du temps, la viabilité de la couche de nickel comme barrière de diffusion a été vérifiée en utilisant une solution commerciale à base de  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  pour le plaquage autocatalytique. En ne sachant pas la composition exacte de la solution de plaquage, il est difficile de contrôler tous les paramètres afin d'obtenir des résultats répétitifs et optimaux. Parmi les paramètres mal définis, il y a le pH de la solution et la concentration en nickel qui évolue durant le plaquage. La variation de ces paramètres au cours des différents plaquages influence, entre autres, la concentration de phosphore à l'intérieur des couches de nickel. Afin de limiter la variation des propriétés de la barrière de diffusion, le procédé de plaquage développé et décrit à la section 3.4 est réalisé de façon méthodique. Vu que le taux de plaquage est fonction de la concentration de nickel, du pH de la solution et de la température de plaquage, il est un bon indicatif de la qualité des couches plaquées. Une comparaison des résultats indique l'obtention de meilleures résistances mécaniques pour des taux de déposition d'environ  $0,2 \mu\text{m}/\text{min}$ . Lorsque le taux de plaquage est augmenté à près de  $0,4 \mu\text{m}/\text{min}$ , les résistances mécaniques maximales initiales de plus de 40 MPa sont réduites à environ 30 MPa même si le reste de la procédure n'est pas changé.

Malgré que les étapes d'attaque chimique, de plaquage et de mouillage n'aient pas été réalisées sous environnement inerte, les résistances mécaniques élevées ainsi que les ruptures volumiques obtenues montrent le faible impact de l'exposition à l'air sur les propriétés mécaniques des contacts. La résistance électrique de contact d'environ  $10^{-9} \Omega\cdot\text{m}$  indique également la bonne qualité de contact obtenue par cette méthode. L'utilisation de l'acide acétique lors de la procédure d'attaque chimique semble donc être efficace afin de limiter les réactions entre la surface attaquée et l'oxygène présent dans l'air. De plus, après le plaquage, les échantillons sont déposés rapidement dans l'huile limitant ainsi l'exposition des couches de nickel à l'oxygène.

Les sections suivantes comparent les propriétés des couches de nickel obtenues par plaquage électrolytique et autocatalytique, décrivent l'effet de l'épaisseur de la couche de nickel et présentent l'impact du traitement thermique. L'étude de ces différents paramètres est réalisée après avoir élaboré une procédure d'activation du plaquage et de déposition de la couche de nickel.

#### **4.3.1 Type de plaquage**

Afin de s'assurer que le plaquage autocatalytique de nickel est une bonne alternative, il est important de comparer les résultats avec une seconde technique de déposition. Ayant été utilisé lors des projets de recherche précédents afin de mesurer les propriétés électriques et thermoélectriques des échantillons, le plaquage électrolytique sert de référence. Les tests sont réalisés pour comparer l'efficacité des couches de nickel comme barrière de diffusion ainsi que leurs propriétés mécaniques et électriques.

Lorsque le procédé de plaquage se déroule bien, une surface réfléchissante de couleur métallique avec un léger reflet doré est obtenue après les plaquages électrolytique et autocatalytique. Dans le cas des plaquages électrolytiques, des cernes brunâtres se forment cependant sur la partie de l'échantillon sortant de la solution. De plus, pour les quatre plaquages électrolytiques tentés après une étape d'attaque chimique, il y a formation de piqures noirâtres au travers de la surface plaquée. Avec une procédure de plaquage autocatalytique se déroulant convenablement, la taille des îlots (voir Figure 4.6) est comparable à ceux obtenus par Young et al. [YOU 2001] avec une solution ayant un pH de 6 (voir Figure 2.19d).

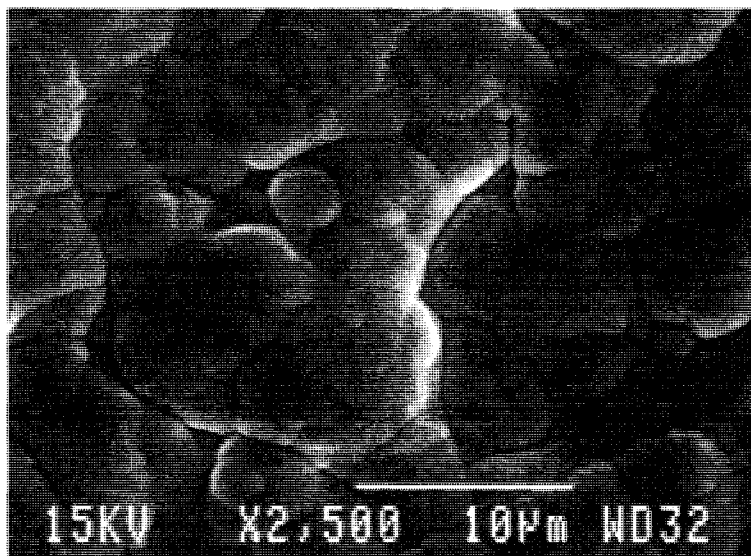


Figure 4.6: Image MEB (électrons secondaires) du fini de surface d'une couche nickel plaquée autocatalytiquement d'environ 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Pour vérifier la capacité des couches de nickel à limiter la diffusion de l'alliage de brasage à l'intérieur du matériau thermoélectrique, des échantillons plaqués et mouillés ont été placés dans un époxy avant de polir la face transversale afin de voir l'empilement des couches. À partir de cette méthode, des images comme celles présentées à la Figure 4.7 sont obtenues à l'aide d'un microscope électronique (MEB). En utilisant les électrons rétrodiffusés, il est possible de distinguer l'empilement formé par (1) l'époxy en noir, (2) l'alliage de brasage Sn-Sb en gris, (3) la couche de nickel ayant une teinte foncée et (4) le matériau thermoélectrique ayant une couleur pâle. Les lignes tracées en noir servent de repère visuel afin d'indiquer quel était l'épaisseur moyenne de la couche de nickel avant l'étape de trempe. Le plaquage électrolytique n'a pas permis d'obtenir des couches de nickel aussi épaisses que pour le plaquage autocatalytique. Dans certains cas, lors d'un simple procédé de mouillage par trempe réalisée en 20 s, il y a dissolution de la couche de nickel à l'intérieur de l'alliage de brasage (voir Figure 4.7a). En plus de pouvoir obtenir des couches de nickel plus épaisses (voir Figure 4.7c), les couches plaquées autocatalytiquement, étant moins poreuses (selon McDonald [MCD 1990]), résistent mieux à la diffusion de l'alliage de brasage (voir Figure 4.7b). Selon les résultats obtenus, il faut une épaisseur minimale de 2  $\mu\text{m}$  afin de s'assurer que l'alliage de brasage n'atteigne pas le matériau thermoélectrique en dissolvant la couche de nickel.

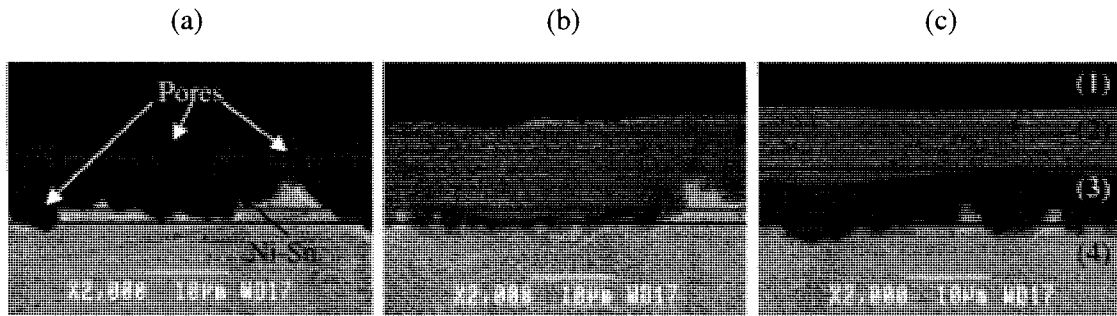


Figure 4.7: Images MEB (électrons rétrodiffusés) transversales après mouillage d'échantillons de type N ayant une couche de nickel (a) de 1,2  $\mu\text{m}$  plaquée électrolytiquement, (b) de 1,2  $\mu\text{m}$  plaquée autocatalytiquement et (c) de 6,4  $\mu\text{m}$  plaquée autocatalytiquement.

Vu la faible quantité d'échantillons plaqués électrolytiquement, peu d'information a été recueilli du point de vue de leur adhérence. Le Tableau 4.4 compare les résistances mécaniques moyennes obtenues à partir des deux techniques de plaquage. Pour les surfaces n'ayant subi qu'un traitement mécanique (coupé ou sablé), les résistances mécaniques des échantillons plaqués électrolytiquement ne sont que légèrement inférieures à celles obtenues par plaquage autocatalytique. De plus, cette différence peut s'expliquer par le nombre réduit d'essais de traction réalisés. Il faut cependant remarquer la faible valeur de résistance mécanique obtenue pour le plaquage électrolytique sur un échantillon attaqué. Cette faible valeur s'explique par la mauvaise qualité des plaquages obtenus lorsque la surface est attaquée préalablement. En contre partie, après attaque chimique, la résistance mécanique des échantillons plaqués autocatalytiquement est plus élevée. En ne considérant que les essais de traction réalisés avec le procédé de fabrication standardisé, la résistance mécanique moyenne des échantillons attaqués avant d'être plaqués autocatalytiquement passe de 23,8 MPa à 30,5 MPa.

Comme le souligne Vasilevskiy [VAS 2006], la résistance électrique de contact obtenue avec les deux techniques est comparable. Avec la faible résistance de contact mentionnée précédemment (moins de  $10^{-9} \Omega \cdot \text{m}^2$ ), l'utilisation de la couche de nickel plaquée autocatalytiquement est un choix judicieux en comparaison aux couches plaquées électrolytiquement qui n'offrent pas une bonne protection contre la diffusion de l'alliage de brasage.

Tableau 4.4: Résistance à la traction d'échantillon de type N en fonction du type de plaquage.

	Autocatalytique		Électrolytique	
	Nombre d'essais de traction	Résistance mécanique moyenne	Nombre d'essais de traction	Résistance mécanique moyenne
Coupé	4	15,5 MPa	2	6,8 MPa
Sablé	173	16,1 MPa	1	14,6 MPa
Attaqué	115	23,8 MPa	1	2,5 MPa

Il serait possible d'élaborer une méthode pour obtenir des plaquages électrolytiques de meilleure qualité avec les surfaces attaquées ainsi que pour augmenter l'épaisseur des couches. Par contre, en comparaison avec le plaquage autocatalytique, cette technique s'adapte moins bien aux différents types de surface. De plus, elle offre une moins bonne protection face à la diffusion de l'alliage de brasage et elle ne semble pas améliorer les propriétés électriques et thermoélectriques. Il est donc préférable d'utiliser le plaquage autocatalytique afin d'obtenir une couche de nickel de meilleure qualité.

#### 4.3.2 Épaisseur de la couche plaquée

La Figure 4.7 montre que la couche de nickel comme barrière de diffusion n'est pas impénétrable. Il faut donc plaquer une couche d'une épaisseur minimale afin d'assurer la viabilité des modules thermoélectriques. Dû à l'effet de contrainte résiduelle à l'interface entre le matériau thermoélectrique et la couche de nickel, l'épaisseur de la couche de nickel affecte les contraintes maximales en traction que les pattes peuvent supporter.

Du point de vue électrique, l'épaisseur de nickel n'a pas un effet significatif lorsque des pattes d'environ 1 mm de longueur sont utilisées. Par exemple, avec une résistivité de  $0,7 \mu\Omega\cdot\text{m}$ , la résistance d'une couche de nickel de  $10 \mu\text{m}$  ne dépasse pas les  $10^{-11} \Omega\cdot\text{m}^2$ . Cette faible

résistance est bien inférieure aux  $10^{-9} \Omega \cdot m^2$  des contacts obtenus et elle n'engendrait une réduction de la figure de mérite que d'environ 0,1%.

Le fini de surface après plaquage change selon l'épaisseur de la couche plaquée. La rugosité de la surface diminue lorsque l'épaisseur de la couche plaquée autocatalytiquement augmente. Les îlots de nickel remplissent premièrement les rugosités de surface et puis coalescent en prenant de l'expansion.

Comme il est montré à la Figure 4.7b, une couche de nickel plaquée autocatalytiquement de  $1,2 \mu m$  n'est pas suffisante pour empêcher complètement la diffusion de l'alliage de brasage à l'intérieur du matériau thermoélectrique lors du procédé de mouillage. Par contre, une couche de  $6,4 \mu m$  est amplement suffisante pour agir comme barrière de diffusion (voir Figure 4.7c). Avec la dégradation de la couche de nickel lors de l'étape de mouillage et l'épaisseur non homogène due à la rugosité induite par l'attaque chimique, une épaisseur moyenne supérieure à  $2 \mu m$  est nécessaire afin d'offrir une protection suffisante pour empêcher l'accès de l'alliage de brasage au matériau thermoélectrique lors de la trempe.

Les essais de traction réalisés montrent une variation de la résistance mécanique en fonction de l'épaisseur de la couche de nickel (voir Figure 4.8). L'évolution des résultats en cours de développement du procédé de fabrication est évidente en comparant les valeurs obtenues lors de mouillages avec un fer à souder (o) et lors de trempes (x). Utilisant la ligne pointillée comme repère visuel, quatre régions délimitées par des lignes continues sont distinguables : (a) pour de faibles épaisseurs de nickel ( $< 2 \mu m$ ), la résistance mécanique augmente avec l'épaisseur; (b) pour des épaisseurs d'environ  $3 \mu m$ , la résistance est maximale; (c) pour des épaisseurs entre  $4 \mu m$  et  $8 \mu m$ , la résistance chute; et (d) pour des épaisseurs supérieures à  $8 \mu m$ , la résistance mécanique semble se stabiliser à des valeurs légèrement supérieures à 20 MPa. Les surfaces de rupture (voir Figure 4.9) définissent également ces différentes régions. En suivant le procédé standard de fabrication des contacts : (a) la rupture est principalement à l'interface pour de faible épaisseur de nickel; (b) elle se retrouve entièrement dans le matériau thermoélectrique lorsque les résistances mécaniques maximales sont atteintes; et (c) elle traverse l'empilement des différentes couches pour des épaisseurs de nickel supérieures à  $4 \mu m$ .



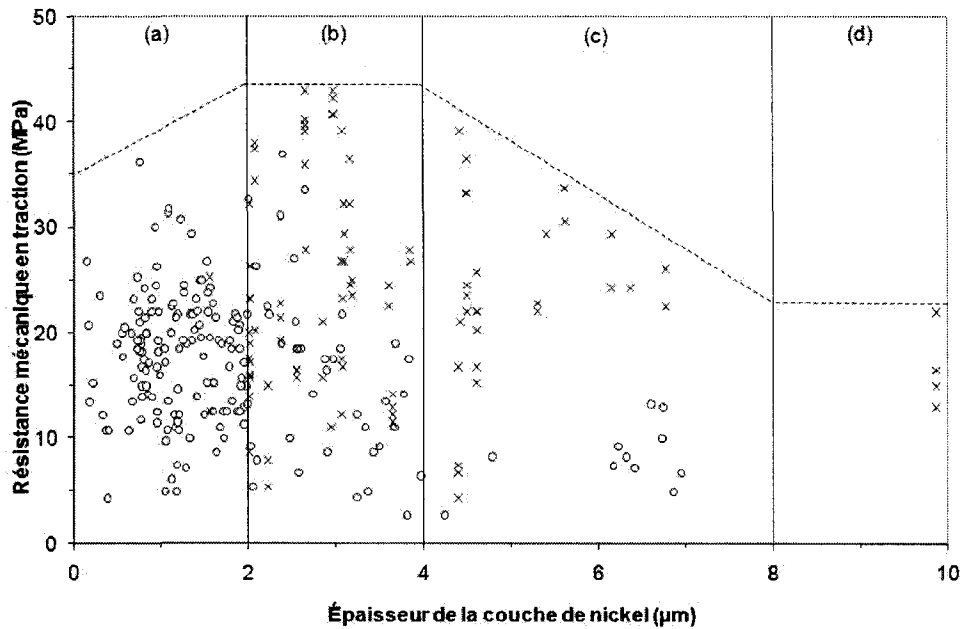


Figure 4.8: Résistance mécanique en traction en fonction de l'épaisseur de la couche de nickel pour des échantillons de type N ayant subi un mouillage à l'aide d'un fer à souder (o) ou par trempe (x).

Bien que certains grains aient subi une rupture intragranulaire (A et B), la rupture ne se produit pas en suivant des plans cristallins précis (C) en périphérie de l'image MEB de la Figure 4.9a. Ce type de rupture est dû à la diffusion de l'étain dans le matériau thermoélectrique formant ainsi un nouveau composé intermétallique. La diffusion du Sn dans le Ni et l'alliage à base de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  est si rapide comparativement au phénomène inverse que des pores peuvent être formés dans l'alliage de brasage par effet Kirkendall. Ce phénomène, visible à la Figure 4.7a, a pour effet de réduire la résistance mécanique des pattes dû à la perte d'aire de contact.

Avec une couche de plus de 2  $\mu\text{m}$ , la barrière de diffusion est suffisamment épaisse pour empêcher l'accès de l'alliage de brasage à l'alliage Bi-Sb-Te-Se. Les ruptures obtenues à l'intérieur du matériau thermoélectrique (voir Figure 4.9b) démontrent que l'adhérence des contacts n'est pas le facteur limitant la résistance mécanique des pattes. Selon les résultats obtenus, la résistance mécanique maximale en traction des matériaux thermoélectriques de type N extrudés à l'École Polytechnique dépasse les 42 MPa. La plage d'épaisseur de nickel permettant d'obtenir les résistances mécaniques maximales se retrouve aux alentours de 3  $\mu\text{m}$

tout comme les épaisseurs mentionnées par Wada [WAD 1990], Kacsich [KAC 1998] et Wang [WAN 2001].

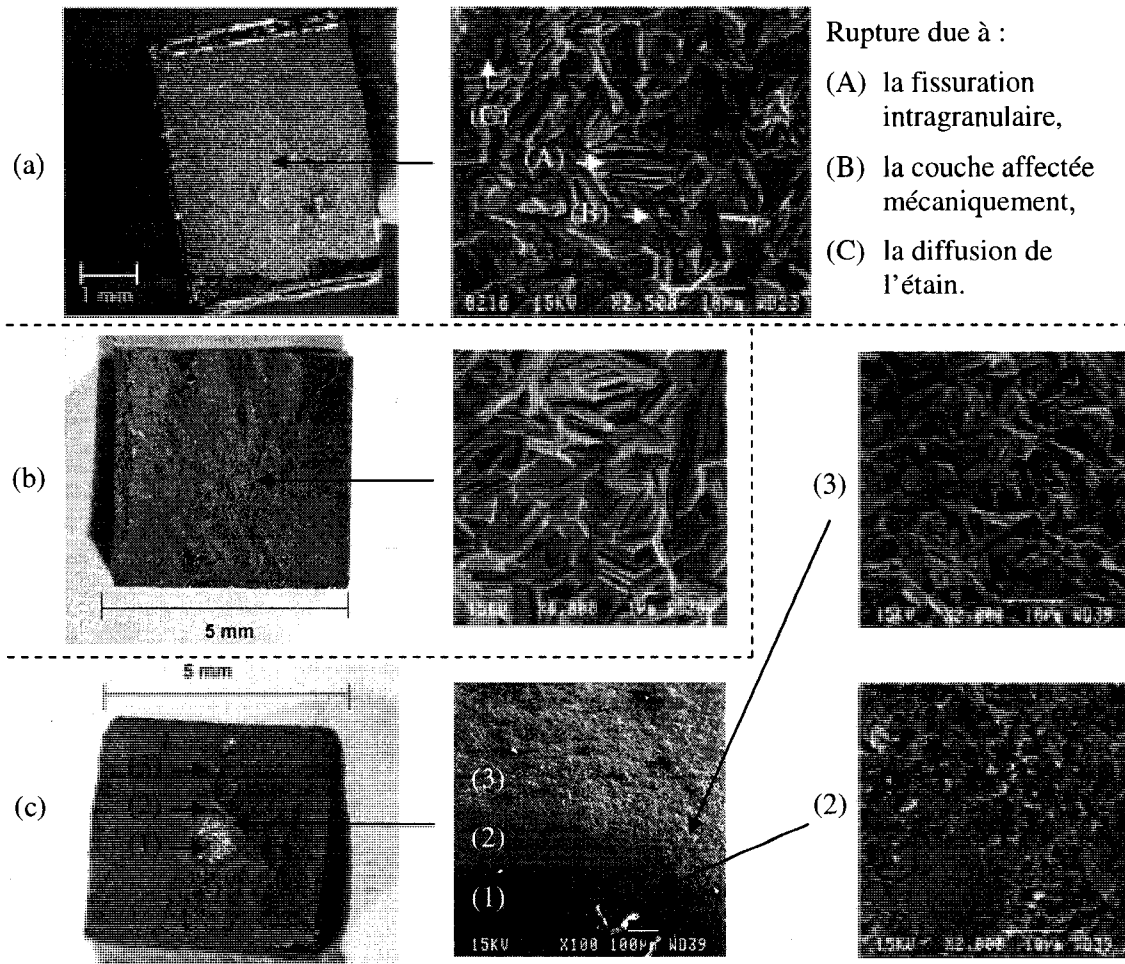


Figure 4.9: Surfaces de rupture typiques d'échantillons de type N pour des épaisseurs de nickel (a) inférieures à 2  $\mu\text{m}$ , (b) de 2  $\mu\text{m}$  à 4  $\mu\text{m}$  et (c) supérieures à 4  $\mu\text{m}$ .

En déposant des couches de plus de 4  $\mu\text{m}$ , un autre phénomène vient cependant réduire la résistance mécanique des pattes. Avec la fissure se propageant au-travers de l'alliage de brasage, de la couche de nickel et du matériau thermoélectrique, le mécanisme de rupture est complexe à étudier. Les images MEB de la Figure 4.9c montrent que la fissure débutant dans l'alliage de brasage au centre de l'échantillon (1) traverse rapidement la couche de nickel. Elle se propage ensuite sur une courte distance à l'interface entre la couche de nickel et l'alliage de brasage (2) avant d'entrer dans le matériau thermoélectrique en continuant sa route vers les extrémités (3).

De façon analogue au mécanisme de rupture des modules thermoélectriques à base de Si-Ge présenté par Rosko (voir section 0), des contraintes supplémentaires peuvent être induites lors du refroidissement des rondelles après le plaquage dû à la différence entre les coefficients de dilatation thermique du nickel et du matériau thermoélectrique. Afin de limiter ce phénomène, il serait possible d'ajuster la concentration de phosphore dans la couche de nickel de façon à obtenir un coefficient de dilatation thermique s'approchant de celui du matériau thermoélectrique (voir Figure 2.22). De cette façon, aucune contrainte supplémentaire ne serait induite et la résistance mécanique des pattes ne serait pas affectée par l'épaisseur de la couche de nickel. Tout comme celles utilisées par Semenyuk [SEM 2007], des couches plus épaisses pourraient être déposées afin de limiter la détérioration des propriétés thermoélectriques des modules lors de l'exposition à des températures relativement élevées durant une longue période de temps (voir Figure 2.20).

#### 4.3.3 Traitement thermique de la couche de nickel

Il est également intéressant de vérifier si un traitement thermique subséquent au plaquage permet d'améliorer les propriétés mécaniques et électriques de la couche de nickel. Les résultats seront comparés à ceux obtenus par les groupes de recherche de Osvenskii [OSV 2001A] et Ascheulov [ASC 2004].

La Figure 4.10 montre les couches (1) d'époxy, (2) d'alliage de brasage, (3) de nickel, (4) de composé intermétallique et (5) du matériau thermoélectrique pour des échantillons ayant subi un traitement thermique. Les images (a), (b) et (c) proviennent d'un même échantillon après, respectivement, les étapes de plaquage d'une couche de nickel de  $4,7\ \mu\text{m}$ , du traitement thermique de  $300^\circ\text{C}$  durant 10 min et de la trempe dans l'alliage de brasage Sn-Sb durant 2 min. Un second échantillon (d) avec une couche de nickel de  $10,4\ \mu\text{m}$  a subi un mouillage de 15 s après un traitement thermique similaire à celui de la Figure 4.10b. La formation d'un intermétallique à l'interface entre la couche de nickel et le matériau thermoélectrique est visible en comparant avant et après le traitement thermique (voir Figures 4.10a et 4.10b). L'analyse des rayons X caractéristiques de la région 4 montre la présence de Bi, Te, Se et Ni. En comparaison avec un spectre pris à l'intérieur du matériau thermoélectrique, la concentration relative du Te par rapport au Bi est plus élevée dans la couche d'intermétalliques. Comme dans le cas de Osvenskii [OSV 2001A, OSV 2001B], des composés Ni-Te et Ni-Te-Se sont probablement

formés lors du traitement thermique. La réaction avec la couche de nickel lors du traitement thermique peut provoquer des brèches dans la barrière de diffusion lors de l'étape de trempe. Dans le cas d'une trempe de 2 minutes, une couche de nickel de moins de  $5\text{ }\mu\text{m}$  n'est pas suffisante comme barrière de diffusion (voir Figure 4.10c). Afin de s'assurer que la barrière de diffusion soit efficace face aux étapes de traitement thermique et de trempe, une couche de nickel plus épaisse comme celle montrée à la Figure 4.10d devrait être utilisée. En comparant les figures avant (voir Figure 4.10b) et après le mouillage (voir Figure 4.10c), la couche d'intermétallique ne semble pas croître significativement lors de la trempe.

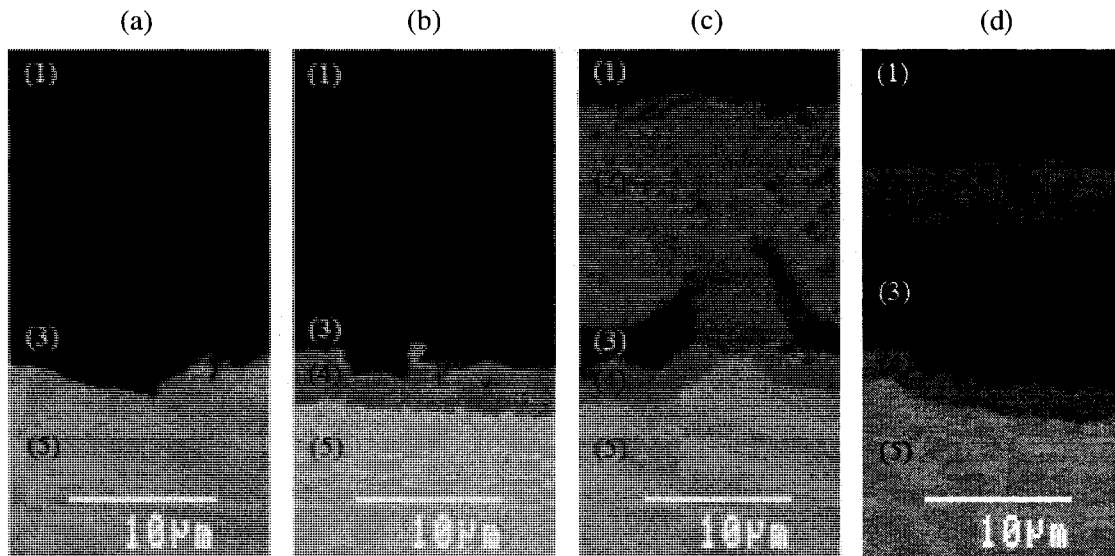


Figure 4.10: Images MEB (électrons rétrodiffusés) transversales d'échantillons de type N :

- (a) après plaquage, (b) après recuit de 10 minute à  $300^{\circ}\text{C}$ ,
- (c) après mouillage de 2 min et (d) après mouillage de 15 s.

Les essais de traction réalisés avec des échantillons ayant subi un traitement thermique se sont brisés avant même l'essai de traction. Les régions lisses perceptibles après attaque chimique (voir Figure 4.3) sont également visibles à la surface de rupture (voir Figure 4.11) démontrant que la rupture se produit à l'interface entre la couche de nickel et le matériau thermoélectrique. La formation d'une couche de composés intermétalliques Ni-Te et Ni-Te-Se serait donc la cause de la réduction de l'adhérence de la couche de nickel. Malgré que dans le cas de Ascheulov [ASC 2004], le recuit ait un effet bénéfique sur la résistance mécanique des

contacts, le traitement thermique réalisé lors de ce projet de recherche nuit grandement aux propriétés mécaniques des pattes.

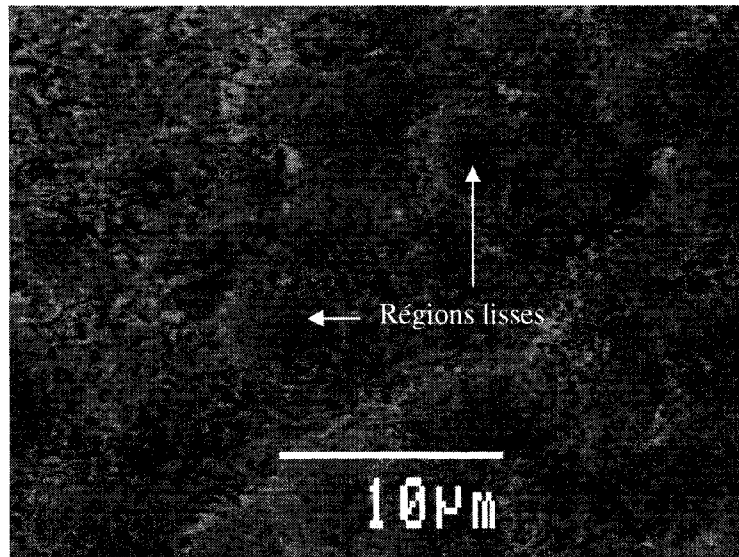


Figure 4.11: Image MEB (électrons secondaires) de la surface de rupture d'un échantillon de type N ayant subi un traitement thermique.

Malgré qu'Osvenskii [OSV 2001B] suggère de réaliser un traitement thermique entre 300°C et 400°C, les résultats obtenus montrent qu'un traitement thermique de la couche de nickel à 300°C durant 10 min a un effet négatif sur la résistance mécanique des pattes. Vu que selon McDonald [MCD 1990], la formation des composés  $\text{Ni}_3\text{P}$  se produit à partir de 200°C, un traitement thermique à ces températures pourraient permettre de réduire la résistance électrique des contacts sans former d'intermétallique Ni-Te. Il faut cependant mentionner qu'avec une valeur d'environ  $5 \times 10^{-10} \Omega \cdot \text{m}^2$ , la résistance de contact est déjà très près de la meilleure valeur trouvée dans la littérature, soit  $3 \times 10^{-10} \Omega \cdot \text{m}^2$  obtenu par Ascheulov [ASC 2004] après un traitement thermique. Du point de vue des propriétés mécaniques, vu que des résistances élevées sont obtenues sans traitement thermique (beaucoup plus élevées que les 14,5 MPa obtenus par Ascheulov [ASC 2004]), aucun recuit n'est nécessaire afin d'augmenter l'adhérence de la couche de nickel. Il est possible que les traitements thermiques aient un effet positif dans le cas de Osvenskii [OSV 2001B, OSV 2002] et Ascheulov [ASC 2004] qui travaillent avec des couches affectées mécaniquement. Dans notre cas, la couche affectée mécaniquement est éliminée lors de l'attaque chimique.

#### 4.4 Mouillage de la surface

Après avoir étudié divers facteurs affectant les propriétés de la couche de nickel, il est maintenant intéressant de vérifier l'impact du procédé de mouillage sur la qualité des pattes obtenues. Tout d'abord, le comportement de deux alliages de brasage est comparé en utilisant la technique de trempe pour recouvrir la surface de nickel. Par la suite, l'impact d'un potentiel choc thermique lors de la trempe est étudié. Finalement, des échantillons sont laissés durant différentes périodes de temps dans l'alliage de brasage en fusion afin de vérifier le processus de diffusion.

##### 4.4.1 Type d'alliage de brasage

Deux types d'alliage de brasage ont été utilisés afin de recouvrir la couche de nickel : le 95%Sn-5%Sb et le 63%Sn-37%Pb. L'alliage fait de plomb a généralement une meilleure capacité de mouillage, mais vu sa toxicité pour l'environnement, il est intéressant de vérifier le comportement d'un second alliage n'étant pas restreint par les lois européennes [PAR 2003] et ayant un point de fusion plus élevé (environ 250°C) qui permet la fabrication de modules pouvant supporter des températures plus élevées.

Il a été mentionné dans la revue de littérature (voir section 2.5) que l'augmentation de la température du bain d'alliage a pour effet de favoriser grandement la capacité de mouillage de l'alliage de brasage. Afin de vérifier ce phénomène, des trempes ont été effectuées à environ 255°C et 325°C pour les deux alliages de brasage. Vu que la température de fusion de l'alliage Sn-Sb n'est que légèrement inférieure à 255°C, il est très difficile de mouiller la surface de nickel à cette température. Pour l'alliage Sn-Pb, la surface n'est pas mouillée convenablement à basse température. Il reste plusieurs régions, généralement de forme circulaire, non recouverte par l'alliage de brasage. Dans les deux cas, il faut donc augmenter la température du bain d'alliage afin d'obtenir un recouvrement homogène de la surface. Les mouillages réalisés à 325°C avec les deux alliages de brasage laissent des couches uniformes entre 5 µm et 10 µm d'épaisseur.

L'utilisation de températures plus élevées lors du mouillage favorise cependant l'interdiffusion des éléments constituant les différentes couches. Des images MEB (voir

Figure 4.12) prises après la coupe transversale permettent de distinguer les couches (1) d'époxy, (2) d'alliage de brasage, (3) de nickel et (4) du matériau thermoélectrique. Des couches avec des teintes légèrement différentes sont également distinguables entre (2) et (3) ainsi qu'entre (3) et (4). En comparant une région ayant été mouillée convenablement à 255°C (voir Figure 4.12a) avec un second échantillon ayant subi une trempe à 325°C (voir Figure 4.12b), l'intermétallique Ni-Te (et/ou Ni-Te-Se) formé entre la couche de nickel et le matériau thermoélectrique est beaucoup plus épais lorsque la trempe se déroule à température élevée. Le plomb, caractérisé par les zones blanches, ne se retrouve pas directement en contact avec le nickel. L'interface entre l'alliage Sn-Pb et la couche de nickel serait donc constituée d'un intermétallique Ni-Sn. Cette très mince couche ne nuit pas à la résistance mécanique des pattes car, parmi les échantillons ayant subi un essai mécanique, aucune rupture ne s'est produite à l'interface entre l'alliage de brasage et la couche de nickel.

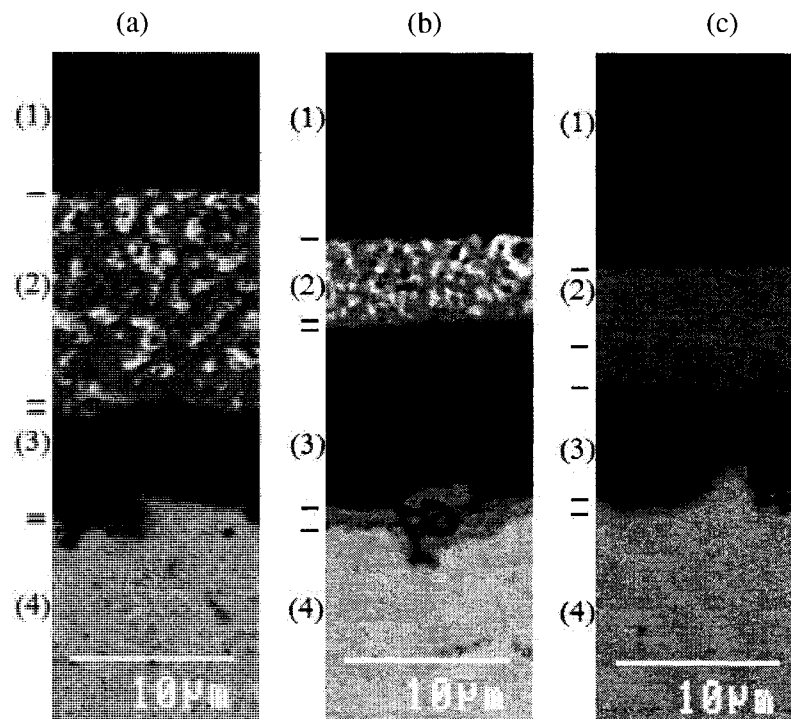


Figure 4.12: Images MEB (électrons rétrodiffusés) transversales après des trempes réalisées

(a) à 255°C avec un alliage 63%Sn-37%Pb,

(b) à 325°C avec un alliage 63%Sn-37%Pb et

(c) à 325°C avec un alliage 95%Sn-5%Sb.

En plus du mécanisme de mouillage de la surface qui diffère entre les deux alliages, la vitesse de diffusion change également. Les images en coupe prises à l'aide du microscope électronique montrent une interdiffusion plus importante entre l'alliage Sn-Sb et la couche de nickel (voir Figure 4.12c). Ces résultats concordent avec ceux de Rizvi et al. [RIZ 2005] où l'alliage de brasage ayant une forte concentration en étain diffuse plus rapidement et forme une couche d'intermétallique Ni-Sn plus épaisse. Cette couche n'affecte cependant pas les propriétés mécaniques des pattes lors des essais de traction.

Les résultats obtenus montrent qu'il est possible de bien recouvrir la surface de nickel avec les deux alliages de brasages utilisés. Une optimisation de la température de mouillage serait souhaitable afin de minimiser la formation d'un intermétallique à l'interface entre la couche de nickel et le matériau thermoélectrique tout en conservant un recouvrement uniforme de la surface. En comparant le comportement des deux alliages, il est intéressant de remarquer qu'un intermétallique Ni-Sn se forme plus rapidement avec l'alliage riche en étain (Sn-Sb). Par contre, cet intermétallique ne semble pas être la cause de la rupture des éprouvettes testées car, en suivant le procédé standard, la rupture se produit entièrement à l'intérieur du matériau thermoélectrique.

#### **4.4.2 Préchauffage lors du mouillage**

Sachant que l'alliage de brasage peut recouvrir de façon convenable la surface de nickel, il faut maintenant vérifier si un choc thermique dû à la température de mouillage élevée peut affecter les propriétés mécaniques des rondelles. Pour ce faire, des échantillons ont été préchauffés à diverses températures avant d'être trempés dans l'alliage Sn-Sb à 325°C. Il est à noter que la majorité des résultats présentés précédemment ont été obtenus en incluant l'étape de préchauffage décrite à la section 3.5. Les résistances mécaniques obtenues sans préchauffage peuvent donc être comparées avec les valeurs précédentes.

L'utilisation de l'huile lors de la trempe permet de limiter l'oxydation de la surface de nickel et d'obtenir un mouillage de qualité. Lors d'une trempe rapide et sans préchauffage, il reste quelques zones n'ayant pas été mouillées par l'alliage de brasage. Comme il a été mentionné à la section 2.5.2, ces mouillages de mauvaise qualité peuvent être dus à une descente trop rapide de l'échantillon dans le bain d'alliage ne laissant pas suffisamment de temps à l'alliage de brasage



pour bien mouiller la surface de l'échantillon. Il est donc important lors du procédé de trempe de descendre les échantillons dans l'alliage en fusion à une vitesse ne dépassant pas les 5 mm/s.

Selon les observations faites au MEB, un préchauffage effectué à une vitesse d'environ 25°C/min ne provoque pas la formation excessive d'intermétallique à l'interface entre la couche de nickel et le matériau thermoélectrique (voir Figure 4.12c). Contrairement à la couche de Ni-Te formé lors d'un traitement thermique de 10 minute à 300°C qui affectait négativement la résistance mécanique en traction (voir section 4.3.3), les échantillons préchauffés ne subissent pas de rupture à l'interface entre la couche de nickel et le matériau thermoélectrique.

Lorsque soumises à une trempe sans préchauffage, soit face à une différence de température de 300°C, les rondelles se fissurent généralement de façon circulaire à une distance d'environ 1 mm de la périphérie. La Figure 4.13 montre un échantillon typique avec un fini de surface lisse s'étant fissuré à deux endroits. Un premier morceau parcourant plus de la moitié de la périphérie au bas de l'échantillon s'est détaché de la rondelle lorsqu'il s'est fissuré. Une autre fissure est visible à la partie supérieure près de l'empreinte non mouillée laissée par les pinces tenant l'échantillon lors de la trempe.

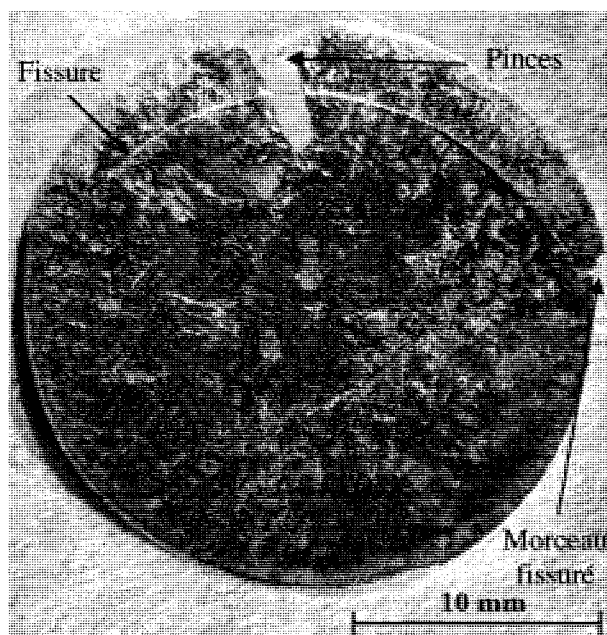


Figure 4.13: Rondelle, de type N, fissurée due à un choc thermique lors de la trempe sans préchauffage dans un alliage Sn-Sb à 325°C.

L'image MEB de la Figure 4.14 montre un agrandissement de la vue de profil de la section fissurée. L'alliage de brasage n'a pas mouillé cette région où la couche de nickel a subi une rupture ductile. Les surfaces planes à l'intérieur du matériau thermoélectrique obtenues par la rupture dues aux faibles liaisons de van der Waals montrent l'orientation préférentielle des grains (soit l'axe c dirigé radialement). Cette orientation préférentielle favorable pour obtenir de bonnes propriétés thermoélectriques est la cause de la fragilité du matériau face aux chocs thermiques. Exposé à un changement brusque de température, le matériau se dilate en surface tandis que la température à l'intérieur du matériau prend plus de temps avant de s'homogénéiser dû à la faible conductivité thermique du matériau. Comme il a été démontré par Pelletier [PEL 2007], les contraintes radiales en tension induites à mi-épaisseur sont suffisantes pour rompre les liaisons de van der Waals lorsque le choc thermique est supérieur à 250°C.

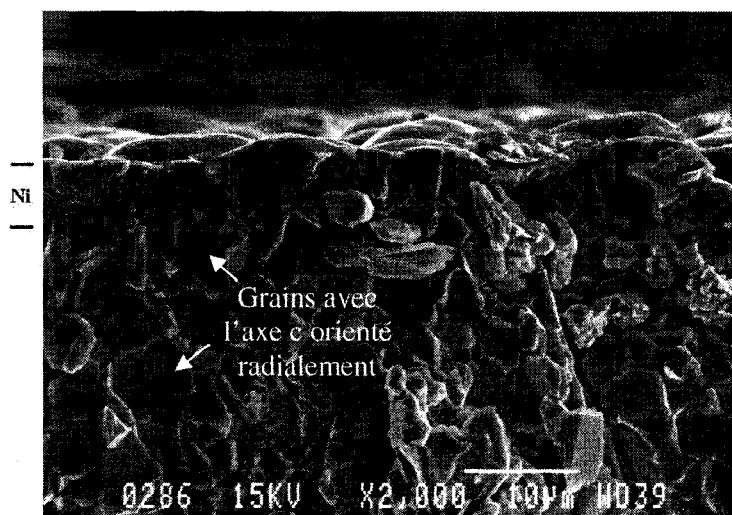


Figure 4.14: Image MEB (électrons secondaires) transversale de la face fissurée due au choc thermique.

Afin de vérifier expérimentalement quelle est la procédure de préchauffage nécessaire afin d'éviter ce type de fissuration, des échantillons ont été préchauffés à 125°C et à 225°C avant d'être trempés dans l'alliage de brasage à 325°C. Lors de ces deux tests, aucun échantillon n'est ressorti avec des fissures visibles. Par contre, de faibles craquements se sont faits entendre durant les quelques secondes que l'échantillon est laissé dans le bain en fusion. Comme comparaison, en l'absence de préchauffage, le bruit causé par la fissuration était plus fort et ne se

faisait entendre qu'une seule fois. Probablement qu'exposé à des différences de température supérieure à 100°C, il y a des microfissures qui se forment afin de relâcher les contraintes sans toutefois rompre complètement le matériau.

Des essais de traction ont été effectués afin de vérifier les propriétés mécaniques des pattes après un choc thermique lors de la trempe dans l'alliage Sn-Sb à 325°C. Afin de conserver une résistance maximale, seuls les échantillons avec une couche de nickel entre 2 µm et 4 µm ont été analysés (voir section 4.3.2). Malgré que le reste de la procédure ait été exécuté de façon comparable, la variance des résultats montre la difficulté de répéter toujours exactement les mêmes étapes sans affecter les propriétés mécaniques des échantillons. La position des pattes à l'intérieur des rondelles serait un paramètre supplémentaire, qui n'a pas été étudié dans ce cas-ci, pouvant affecter la variation de résistance mécanique due à la différence des contraintes subies lors de la trempe selon la position radiale (voir Figure 2.12). Dans tous les cas analysés, la rupture se produit entièrement à l'intérieur du matériau thermoélectrique. Les résultats présentés à la Figure 4.15 montrent une légère diminution des propriétés mécaniques du matériau thermoélectrique lorsque préchauffé à des températures inférieures à 200°C. Selon ces résultats, les contraintes induites lors d'un choc thermique avec une différence de température de plus de 125°C affectent les résistances mécaniques en traction.

En résumé, il n'est pas pensable d'un point de vue de production à grande échelle de perdre une quantité considérable de matière due à la fissuration des rondelles lors de la trempe. De plus, il est important de préchauffer les rondelles dans de l'huile afin de conserver les propriétés mécaniques maximales et de protéger la surface de nickel de l'oxydation. En réalisant le préchauffage de façon rapide, cette étape n'engendre pas un accroissement considérable de la couche intermétallique Ni-Sn qui peut nuire grandement à l'adhérence de la couche de nickel comme il a été démontré lors des traitements thermiques (voir section 4.3.3).

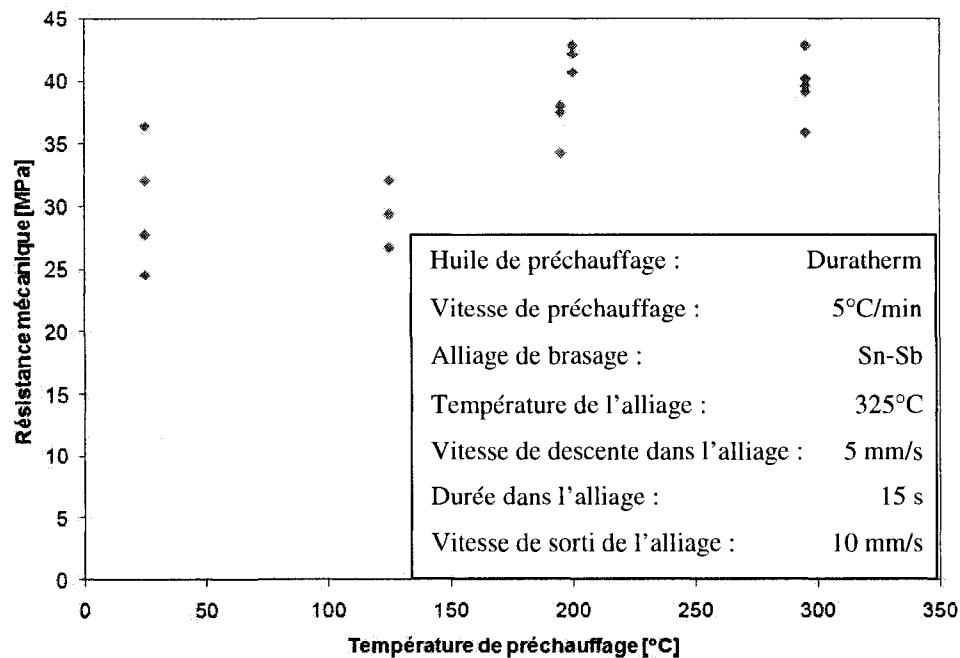


Figure 4.15: Résistances mécaniques mesurées lors d'essais de traction pour des échantillons de type N ayant été préchauffés à différentes températures avant d'être trempé dans l'alliage Sn-Sb à 325°C.

#### 4.4.3 Temps laissé dans l'alliage de brasage

Il est mentionné à la section 4.4.1 que la température de l'alliage de brasage influence l'épaisseur de la couche intermétallique formée. La durée d'exposition à haute température est un autre facteur influençant la formation de l'intermétallique. En laissant des échantillons dans l'alliage de brasage durant différentes périodes de temps, il est possible de vérifier la vitesse à laquelle le nickel est consommé lors de la formation d'intermétalliques Ni-Sn et Ni-Te. L'efficacité de la couche de nickel comme barrière de diffusion peut ainsi être évaluée de façon préliminaire. De plus, cette expérience permet d'évaluer le procédé de mouillage développée.

Contrairement à lorsque l'échantillon n'est laissé qu'une quinzaine de secondes dans le bain d'alliage et ressort avec une surface réfléchissante, les échantillons trempés durant 2 min ou 5 min ont un fini mât. Le changement du fini de surface est la conséquence de la dissolution du nickel dans l'alliage de brasage. Deux lignes imaginaires sont tracées à la Figure 4.16 afin de délimiter la couche de nickel entre l'alliage de brasage et le matériau thermoélectrique si elle

n'avait pas été dissoute dans l'alliage de brasage ou transformée en composés intermétalliques. L'épaisseur initiale de nickel plaqué était de  $6,4\text{ }\mu\text{m}$  pour (a) alors qu'elle était de  $5\text{ }\mu\text{m}$  pour (b) et (c). En comparant les Figures 4.16a et 4.16b, il est évident qu'en laissant la rondelle plus longtemps dans l'alliage de brasage, un intermétallique Ni-Te plus épais se forme à l'interface entre le nickel et le matériau thermoélectrique. Une plus grande quantité de nickel est également dissoute dans l'alliage de brasage lorsque l'échantillon est trempé dans l'alliage de brasage pendant une période de temps prolongée. Dans le cas (c), la couche de nickel est complètement disparue. Il n'y a que de minces bandes de composés intermétalliques Ni-Sn qui sont perceptibles par leur teinte plus foncée. En regardant l'échantillon (c) au microscope, des micro-cavités (porosités de Kirkendall) sont perceptibles en dessous des bandes d'intermétalliques Ni-Sn. En diffusant plus rapidement dans le matériau thermoélectrique que l'inverse, l'étain laisse suffisamment de lacunes pour former des porosités comme celle observée par Hasezaki [HAS 1997].

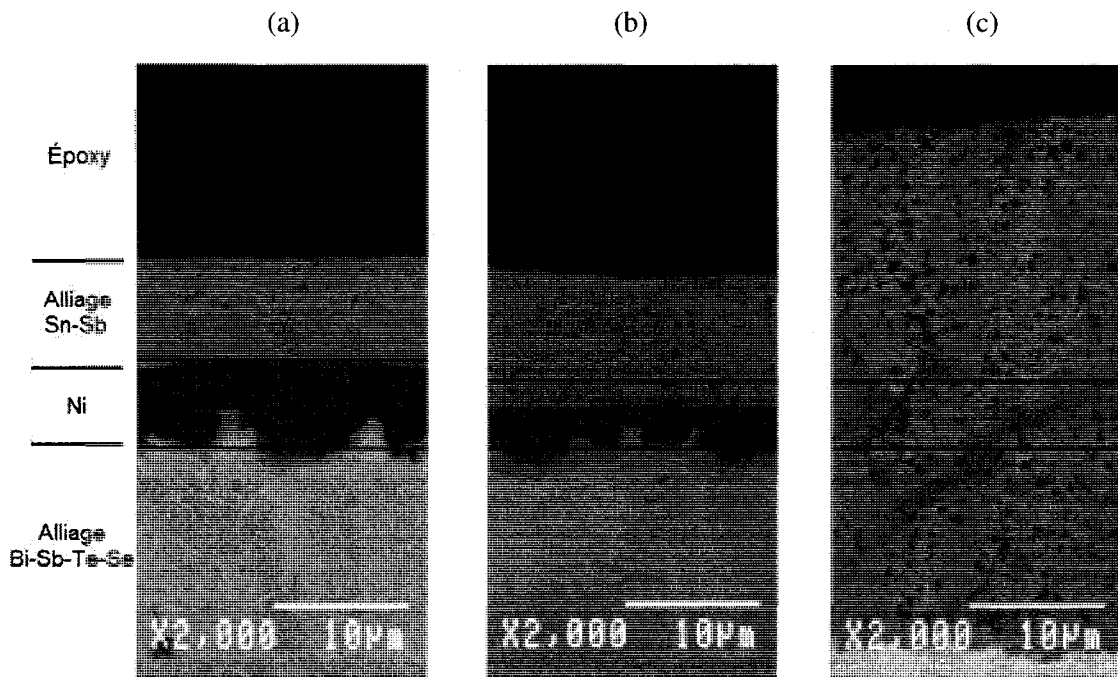


Figure 4.16: Images MEB (électrons rétrodiffusés) transversales d'échantillons de type N trempés dans l'alliage de brasage pendant (a) 15 s, (b) 2 min et (c) 5 min.

Ces cavités nuisent évidemment aux propriétés mécaniques de l'empilement obtenu. Aucune des éprouvettes fabriquées avec les rondelles ayant resté 2 min ou 5 min dans l'alliage de brasage n'ont pu subir un essai de traction; la surface se délaminant avant même d'appliquer une contrainte. Pour expliquer la faible adhérence de la couche de nickel (qui est encore continue pour l'échantillon trempé durant 2 min), il faut observer la surface de rupture présentée à la Figure 4.17. Quelques petits morceaux du matériau thermoélectrique ont été arrachés, mais en général la surface prend la même apparence que celle obtenue pour l'échantillon ayant subi un traitement thermique après plaquage (voir Figure 4.11). La cause première de la grande fragilité de ces échantillons est la formation d'une couche intermétallique à l'interface entre le nickel et le matériau thermoélectrique.

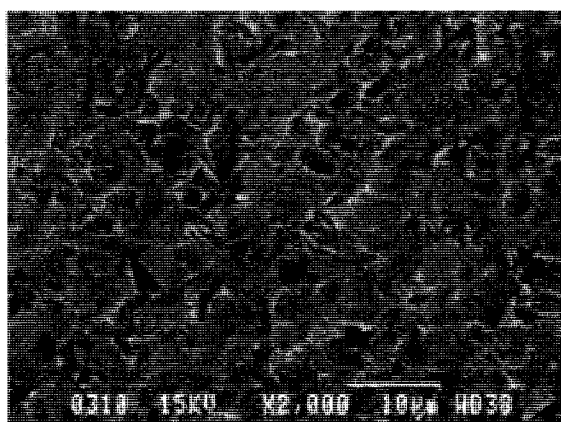


Figure 4.17: Image MEB (électrons secondaires) de la surface de rupture d'un échantillon trempé durant 2 minutes dans l'alliage de brasage.

Face aux résultats obtenus en exposant durant une période prolongée les échantillons à une température élevée, le nickel n'offre pas une protection étanche comme barrière de diffusion. Comme il a été soulevé précédemment par Redstall [RED 1995] et Ritzer [RIT 1996], les modules fabriqués en suivant la méthode actuelle ne pourraient être utilisés pour des applications les exposant de façon fréquente à des températures élevées. À titre indicatif, le fini de surface des échantillons ayant subi une trempe de 15 s devient mat après avoir été laissés dans de l'huile chaude (200°C) durant 10 min. En laissant encore plus longtemps les échantillons dans l'huile à 200°C, tout l'alliage de brasage finit par diffuser à l'intérieur de la rondelle.

La formation d'une couche d'intermétallique Ni-Te rend les modules extrêmement fragiles. Le procédé de fabrication des modules doit donc considérer cette limite de la couche de nickel en limitant à 15 s la durée d'exposition des rondelles à des températures de 325°C. Un préchauffage suivi d'une trempe rapide sont de mise afin de conserver de bonnes propriétés mécaniques. Malgré cette limitation, il a été démontré qu'il est possible d'obtenir des pattes ayant des propriétés mécaniques avantageuses en suivant le procédé de fabrication standard décrit aux sections 3.2 à 3.5 et en utilisant le matériau thermoélectrique extrudé à l'École Polytechnique de Montréal.

#### **4.5 Effet de la longueur des pattes**

Selon l'application, différents types de modules sont fabriqués : de longue pattes sont favorables pour réduire la conduction thermique à travers le module Peltier tandis que les pattes plus courtes sont utilisées pour des applications où une grande densité de flux de chaleur est nécessaire. La longueur des pattes affecte également le procédé de fabrication. Il est donc important de vérifier si le procédé développé pourrait être limité dans certain cas. Les propriétés électriques et thermoélectriques sont également étudiées dans cette section pour des échantillons ayant différentes épaisseurs. L'analyse de la résistivité effective et de la figure de mérite effective en fonction de la longueur des pattes permet de caractériser la qualité électrique des contacts.

##### **4.5.1 Impact sur le procédé de fabrication**

Pour obtenir des pattes de différentes longueurs, il a fallu réaliser le procédé de fabrication des contacts avec des rondelles de différentes épaisseurs. Malgré que pour certaines étapes, l'influence de l'épaisseur est minime, dans d'autres cas, l'impact est non négligeable. Les différentes étapes de fabrication sont passées en revue dans cette section pour des épaisseurs plus grande (5 mm) et plus petite (0,5 mm) que les rondelles standards (1,5 mm) étudiées précédemment.

La scie automatique est utilisée vu sa grande précision sur l'épaisseur des coupes. Le matériau thermoélectrique polycristallin étudié est suffisamment résistant pour être coupé à des

épaisseurs aussi faibles que 0,1 mm sans se fissurer. Il n'y a donc pas de problème pour utiliser des rondelles de 0,5 mm dans les tests suivants.

Dans le cadre du traitement de surface avant plaquage, aucun sablage préliminaire n'a été réalisé dû au contrôle de l'épaisseur nécessaire pour la caractérisation des propriétés électriques (voir section 4.5.2). Pour le matériau thermoélectrique de type N, l'attaque chimique a démontré une bonne répétabilité que ce soit avec les rondelles minces ou plus épaisses (voir Figure 4.18). En considérant des taux d'attaque uniformes sur toutes les surfaces des échantillons, la différence entre les masses gravées est due principalement à la solution d'attaque qui évolue dans le temps plutôt qu'à l'épaisseur des rondelles. Pour les rondelles de 1,5 mm d'épaisseur, la couche gravée passe d'environ 15  $\mu\text{m}$  avec de nouvelles solutions à près de 35  $\mu\text{m}$  après plus de 5 échantillons attaqués avec les mêmes solutions démontrant l'augmentation de la réactivité des solutions avec le temps (voir Figure 2.15).

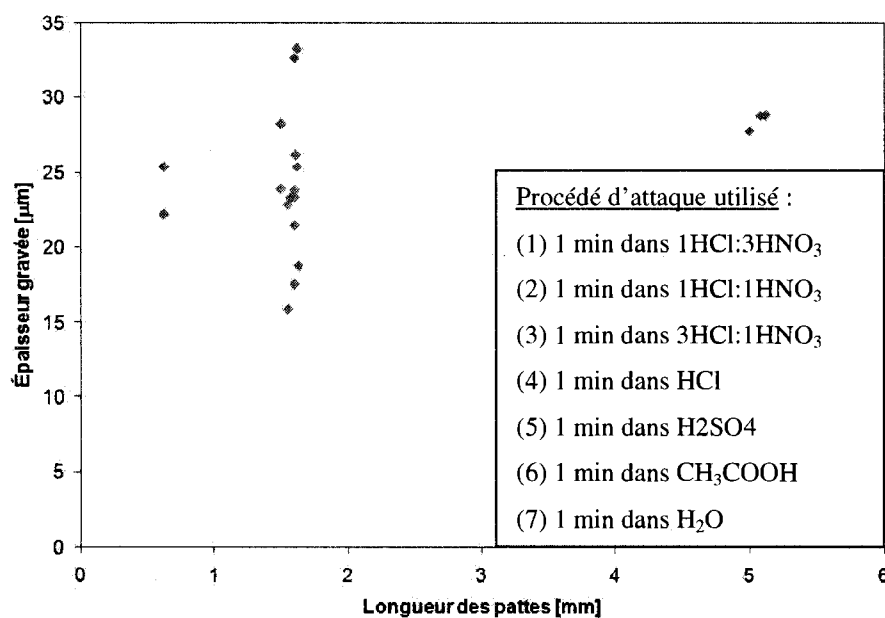


Figure 4.18: Épaisseur gravée lors de l'attaque chimique en fonction de la longueur des pattes (type N).

Le plaquage s'est déroulé sensiblement de la même façon à l'exception que le nickel en solution est consommé plus rapidement pour les rondelles épaisses dû au plaquage de la plus grande surface latérale. Dans tous les cas, des taux de plaquage similaires légèrement inférieur à



0,4  $\mu\text{m}/\text{min}$  sont obtenus (voir Figure 4.19). L'activation de la réaction est cependant plus difficile avec des rondelles épaisses. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les électrons fournis par la réaction entre le zinc du fil galvanisé et la solution ne soient pas en assez grand nombre par rapport à la surface exposée. Étant en plus faible concentration à la surface, la probabilité de réduction du  $\text{Ni}^{2+}$  en solution est plus faible rendant plus difficile l'activation du processus de plaquage autocatalytique. En considérant que la majorité des modules fabriqués sont constitués de pattes ayant des longueurs de l'ordre du millimètre, le procédé développé pour le plaquage électrolytique est satisfaisant.

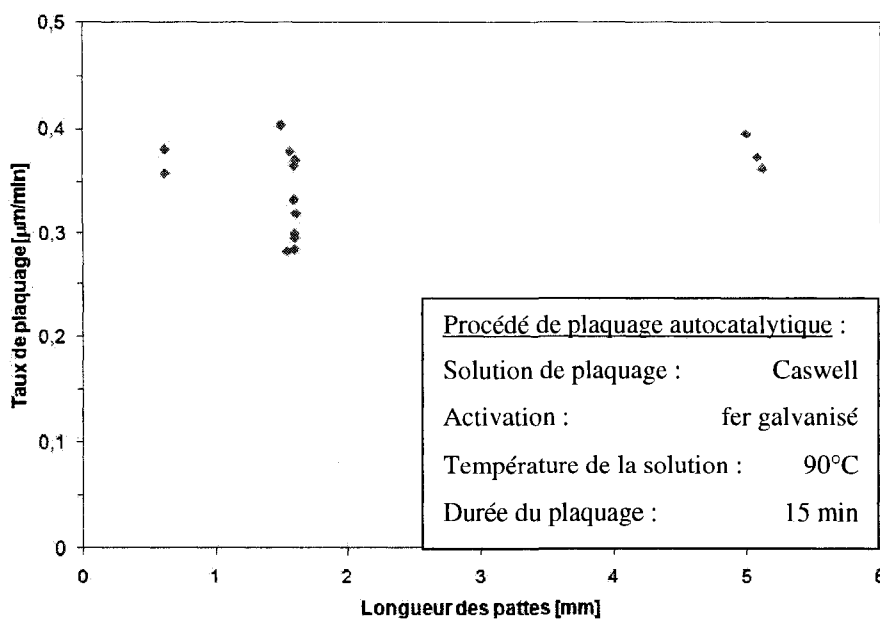


Figure 4.19: Taux de plaquage autocatalytique en fonction de la longueur des pattes (Type N).

L'étape de mouillage est celle qui offre la plus grande variation dans les résultats. Premièrement, la qualité du mouillage est réduite en augmentant l'épaisseur des rondelles. Des échantillons de 5 mm d'épaisseur sont ressortis du bain d'alliage avec une épaisseur non uniforme de l'alliage 95%Sn-5%Sb ou avec une région centrale non mouillée dans le cas où la trempe s'est faite sans préchauffage préalable. La difficulté de mouiller les rondelles épaisses est due au réchauffement plus lent de l'échantillon. La surface étant à plus faible température, le mouillage est plus difficile à réaliser. Ces difficultés rencontrées avec les rondelles de 5 mm d'épaisseur ne devraient cependant pas affecter la fabrication de module standard utilisant des

pattes d'une longueur de l'ordre du millimètre. Dans le cas où des pattes de 5 mm seraient nécessaires, il faudrait prolonger le temps du préchauffage afin de s'assurer que l'échantillon atteigne des températures d'environ 280°C. La résistance des rondelles face au choc thermique est également influencée par leur épaisseur. Avec un échantillon de 0,5 mm d'épaisseur, aucune fissuration n'est détectée lors d'une trempe rapide sans préchauffage.

À la lumière de ces résultats, les différentes étapes du procédé développé s'adaptent bien à la fabrication de modules standards ayant des pattes d'une longueur d'environ 1 mm. Pour des échantillons plus minces, il serait possible de réduire la durée du préchauffage avant la trempe. Dans le cas de modules nécessitant des longueurs de pattes de plus de 1,5 mm, le procédé d'attaque chimique ne serait pas affecté, mais il faudrait s'assurer d'activer convenablement le plaquage autocatalytique et de préchauffer plus lentement les rondelles avant la trempe.

#### 4.5.2 Propriétés électriques

Après avoir vérifié que les contacts aient des résistances mécaniques élevées, il est maintenant important de s'assurer de leur qualité en caractérisant leurs propriétés électriques. La théorie décrite à la section 2.7 est utilisée pour déterminer les résistances électriques de contact ( $R_{el,c}$ ) en mesurant la résistance électrique effective ( $R_{el,eff}$ ) en fonction de la longueur du matériau thermoélectrique ( $L_{TE}$ ). La caractérisation électrique a été effectuée de façon à obtenir un ordre de grandeur sans rechercher une précision élevée d'autant plus que plusieurs facteurs peuvent être une source d'incertitude. Entre autre, vu que le procédé de fabrication semble être affecté par l'épaisseur des rondelles, la qualité des contacts peut varier d'un échantillon à l'autre. Malgré que la procédure élaborée soit suivie le plus méthodiquement possible, la variance des résultats, visible lors des essais de traction, est également non négligeable dans le cas des mesures électriques. La faible quantité d'échantillons préparés à différentes épaisseurs rend plus difficile la détermination de l'équation définissant la courbe. Un dernier facteur ayant un impact majeur est l'incertitude sur la mesure de résistance pour la patte de moins de 1 mm de longueur qui s'élève à plus de 20%.

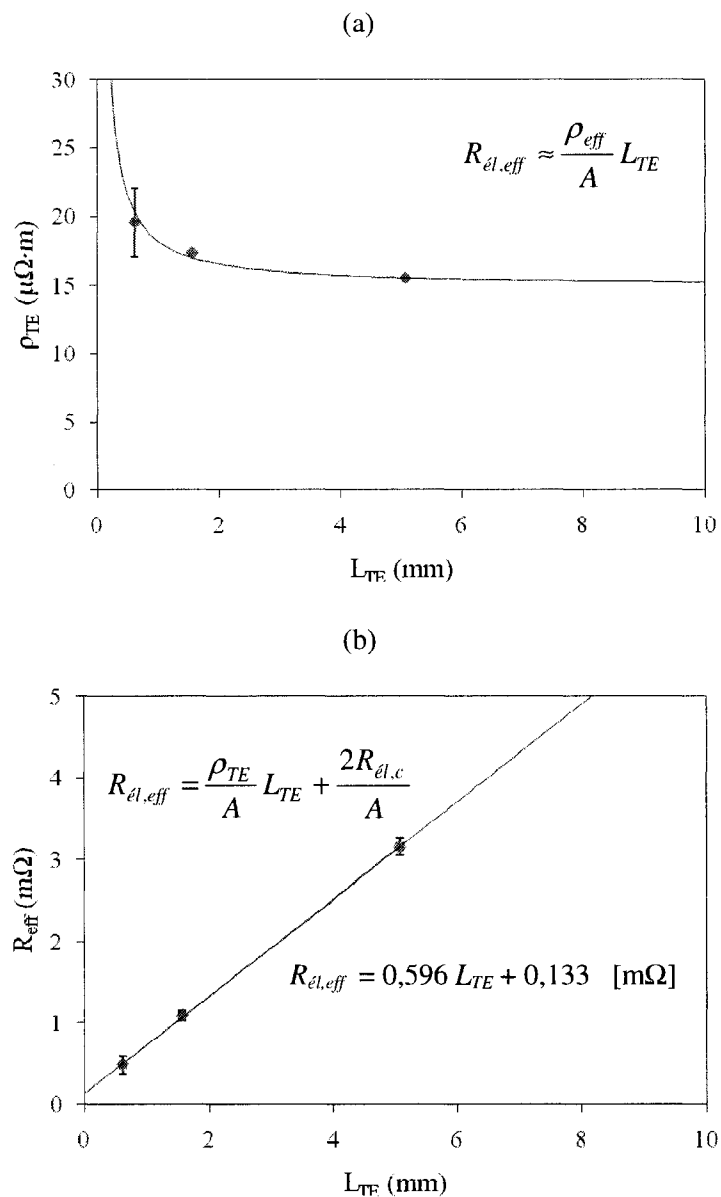


Figure 4.20: (a) Résistivité électrique effective et (b) résistance électrique effective en fonction de la longueur du matériau thermoélectrique de type N pour un échantillon carré de 5 mm de côté.

La résistance de contact est un paramètre important afin de vérifier la qualité des contacts électriques et leur impact sur l'augmentation de la résistivité effective pour des pattes de faible longueur est évident à la Figure 4.20a. Pour des échantillons de section de 5 mm × 5 mm de type

N, la résistance de contact est de  $(1,7 \pm 0,4) \times 10^{-9} \Omega \cdot m^2$ . Cette valeur est obtenue pour des échantillons dont le procédé d'attaque chimique n'incluait pas le bain dans la solution de  $H_2SO_4$ . Comme il est mentionné à la section 4.2.3, la réduction de la résistance mesurée pour des échantillons de 5 mm d'épaisseur équivaut à une réduction de la résistance de contact jusqu'à une valeur de  $5 \times 10^{-10} \Omega \cdot m^2$ . Dans les deux cas, les résistances de contact obtenues sont excellentes en comparaison avec les valeurs typiques (entre  $10^{-8} \Omega \cdot m^2$  et  $10^{-9} \Omega \cdot m^2$ ) mentionnées par Da Silva [DAS 2004]. En incluant l'effet désoxydant du  $H_2SO_4$ , il serait même possible de s'approcher des valeurs minimales rencontrées dans la littérature pour des alliages Bi-Te-Se-Sb de type N, soit de  $3 \times 10^{-10} \Omega \cdot m^2$  obtenues par Ascheulov [ASC 2004]. Il est évident à la Figure 4.20a que l'incertitude des mesures de l'échantillon de 0,6 mm de longueur est considérable, mais, avec les trois échantillons mesurés, il est tout de même possible d'obtenir des valeurs de résistance de contact relativement bien définies. La pente de la droite de la Figure 4.20b permet également de calculer une résistivité de  $(14,9 \pm 0,2) \mu\Omega \cdot m$  pour le matériau thermoélectrique.

En résumé, la bonne qualité des contacts est démontrée par l'obtention d'une résistance électrique de contact de  $5 \times 10^{-10} \Omega \cdot m^2$  pour un procédé de fabrication incluant le bain de  $H_2SO_4$  lors de l'attaque chimique. La réduction de la résistance de contact d'un facteur de plus de trois grâce au pouvoir désoxydant du  $H_2SO_4$  est importante car elle limiterait l'augmentation de la résistivité effective ( $\rho_{eff}$ ) à 10% pour des pattes de 1 mm de longueur étant fait d'un matériau ayant une résistivité électrique réelle ( $\rho$ ) de  $10 \mu\Omega \cdot m$ . En considérant que la figure de mérite est inversement proportionnelle à la résistivité, l'obtention de faibles résistances de contact est particulièrement importante pour des modules faits à partir de pattes de faible longueur ( $L_{TE} < 1$  mm).

#### 4.6 Type de matériau (P vs N)

Le procédé de fabrication ayant été élaboré principalement avec des matériaux de type N, il est intéressant de vérifier si elle s'applique également au matériau de type P qui a des propriétés mécaniques plus faibles. Malgré le nombre plus restreint de tests réalisés avec le matériau de type P, il est intéressant de comparer les résultats obtenus avec ceux du type N qui sont présentés aux sections précédentes.

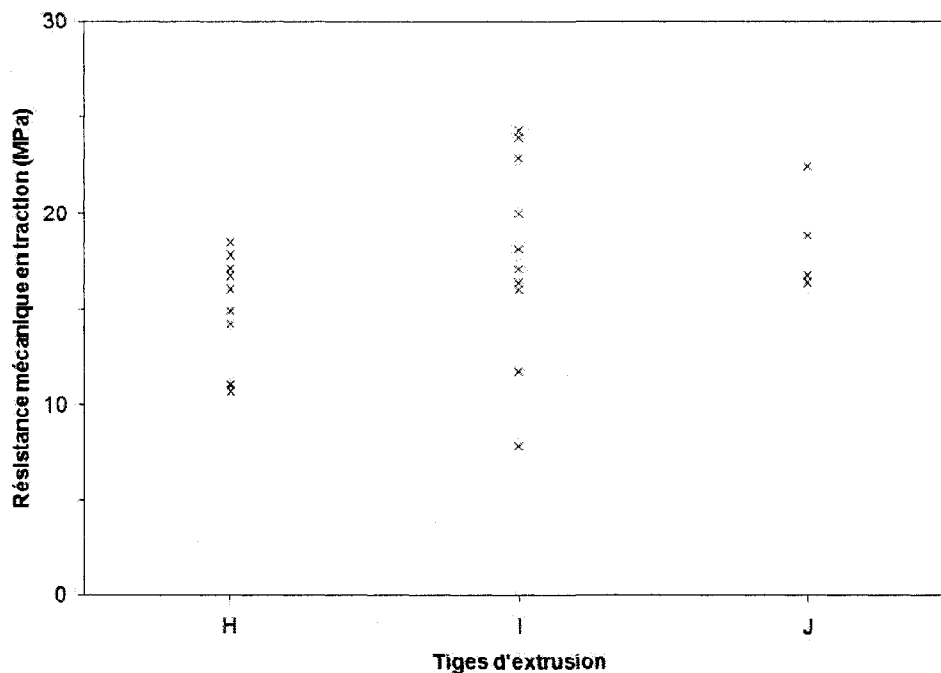


Figure 4.21: Résistance mécanique en traction pour différentes tiges extrudées de type P.

La Figure 4.21 présente les résistances mécaniques mesurées lors d'essais de traction sur différentes tiges de type P. Les lettres identifiant les tiges extrudées suit l'ordre pour lesquels les essais de traction ont été effectués. Le procédé de fabrication des rondelles adopté avec chaque tige est résumé au Tableau 4.5. Les plus faibles valeurs obtenues avec la tige H sont dues au fait que le procédé de fabrication était en cours de développement. À ce moment, le procédé d'attaque chimique n'était pas développé de façon complète et le mouillage de surface se faisait encore avec un fer à souder. La valeur moyenne de 16,7 MPa obtenue en considérant les 24 essais de traction effectués est inférieure à celle de 25 MPa obtenue par Semenyuk [SEM 2007]. L'amélioration de certains points mentionnés dans les sections suivantes, tels qu'une optimisation de la durée de l'attaque chimique (voir section 4.6.1) et l'ajustement du pH de la solution de plaquage autocatalytique (voir section 4.6.2), pourraient permettre d'augmenter les résistances moyennes des pattes de type P afin de surpasser la valeur maximale de 24,3 MPa obtenue jusqu'à maintenant.

Tableau 4.5: Procédé de fabrication de rondelles provenant de différentes tiges de type P.

Extrusion	Sablage	Attaque chimique	Plaquage	Mouillage
H	non	oui	auto.	fer
I	oui	oui	auto.	trempe
J	non	oui	auto.	trempe

#### 4.6.1 Traitement de surface

Dans cette section, le comportement de l'alliage thermoélectrique de type P lors du sablage et de l'attaque chimique est comparé avec le matériau de type N. Comme dans le cas des matériaux de type N, malgré que des rondelles de différentes extrusions aient été utilisées, les résultats sont analysés en considérant une variation négligeable des propriétés mécaniques d'une tige à l'autre.

Aucun échantillon n'a subi un sablage sans attaque chimique, mais le faible écart entre les valeurs moyennes de résistance mécanique des tiges I (avec sablage) et J (sans sablage), soit respectivement 19,3 MPa et 18,6 MPa, montre que le sablage avec un papier ayant des particules abrasives de 23  $\mu\text{m}$  n'engendre pas d'effet positif tout comme pour les matériaux de type N.

La procédure d'attaque chimique utilisant une série de 7 bains donne des résultats différents avec le matériau type P. Le fini de surface d'une rondelle après une attaque est plus pâle, s'approchant même du blanc. La différence est notable en comparant les images MEB des Figures 4.24 et 4.3d. Le matériau de type P a moins tendance à former une couche de passivation. L'absence de sélénium et une quantité d'antimoine supérieure à celle du bismuth peut expliquer cette différence de comportement. Lors des attaques avec HCl-HNO<sub>3</sub>, le Sb et le Te semblent être mis en solution plus facilement que le Bi et le Se respectivement. Cette hypothèse concorde avec les détections, par rayons X caractéristiques, élevés de Se et de Bi en surface après, respectivement, l'attaque chimique des matériaux de type N et P alors qu'ils sont en faible concentration à l'intérieur de ces alliages :  $(\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$  et  $(\text{Bi}_{0,2}\text{Sb}_{0,8})_2\text{Te}_3$ . Une attention accrue doit être portée sur la durée des attaques afin de s'assurer de conserver une

rugosité de surface suffisante pour obtenir une bonne adhérence de la couche de nickel. La Figure 4.23 montre une surface délaminée avant même l'essai de traction pour un échantillon sur-attaqué. Les porosités visibles à la Figure 4.22 semblent être graduellement éliminées lors d'une attaque prolongée ne laissant qu'une surface lisse. Pour des rondelles de 5 mm d'épaisseur, la formation accentuée de piqûres peut également causer un problème d'ancrage de la couche de nickel dû à la surface lisse générée.

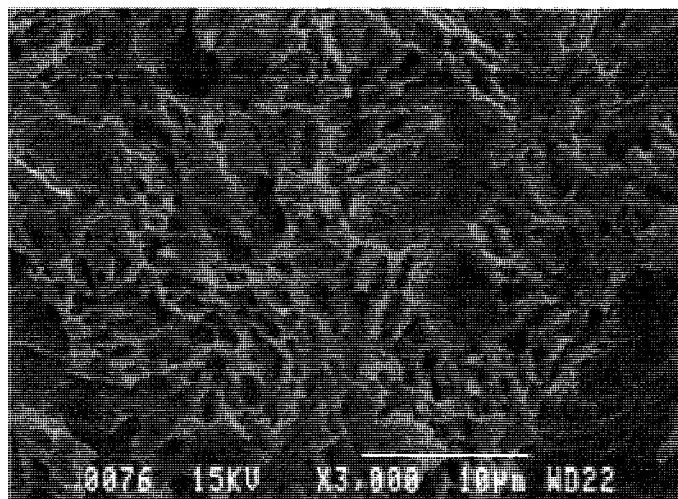


Figure 4.22: Image MEB (électrons secondaires) de surface d'un matériau de type P après une attaque chimique.

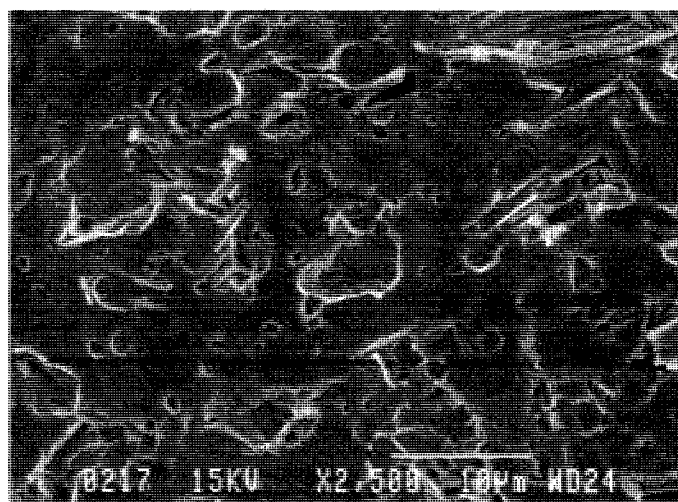


Figure 4.23: Image MEB (électrons secondaires) de surface après délamination de la couche de nickel pour un matériau de type P sur-attaqué.

Lors d'une rupture caractéristique telle que présentée à la Figure 4.24, les fissures se propagent dans le plan parallèle à l'axe c (a) de façon analogue à la surface de rupture d'un matériau de type N présenté dans l'article [VAS 2006] de Vasilevskiy (voir Figure 2.30). Il reste cependant un pourcentage de la surface de rupture de cet échantillon ayant supporté un charge de 17,1 MPa qui s'apparente à l'échantillon sablé de type N de la Figure 4.2. La présence de grains ayant l'axe c parallèle à l'axe de traction (b) démontre une attaque chimique insuffisante. La résistance mécanique moyenne pourrait être augmentée en s'assurant d'éliminer la couche affectée mécaniquement lors de l'attaque chimique.

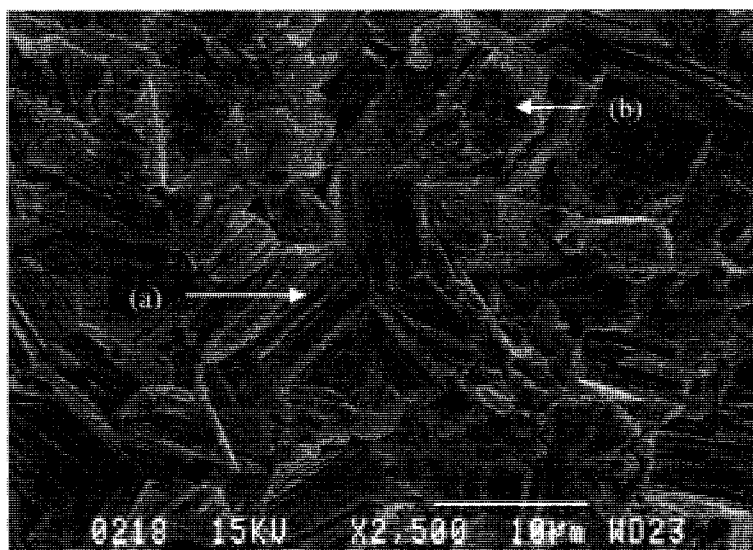


Figure 4.24: Image MEB (électrons secondaires) de la surface de rupture d'un échantillon de type P avec des grains ayant l'axe c (a) perpendiculaire et (b) parallèle à l'axe de traction.

Le procédé de traitement de surface développé avec le matériau de type N permet d'obtenir une résistance mécanique de contact suffisamment élevée pour générer une rupture à l'intérieur du matériau thermoélectrique de type P. Il faut cependant apporter une attention particulière à la durée de l'attaque afin d'éviter la formation de piquûre ou la réduction de la rugosité de surface tout en s'assurant d'éliminer totalement la couche affectée mécaniquement. Dans le cas où une rondelle est sur-attaquée, l'adhérence de la couche de nickel est réduite jusqu'à un point où les contacts cèdent avant même l'essai de traction.



#### 4.6.2 Barrière de diffusion

Vu que l'alliage de type P a une composition et des propriétés mécaniques différentes du type N, il faut vérifier si le processus de plaquage et le comportement mécanique de l'empilement des couches sont affectés.

Bien que la différence de composition entre les alliages de type N et P influence la réaction chimique lors de l'attaque, aucun impact n'a été détecté sur le processus de plaquage. Le démarrage de la réaction se fait de la même façon et les taux de plaquage, variant entre 0,15  $\mu\text{m}/\text{min}$  et 0,4  $\mu\text{m}/\text{min}$ , sont comparables à ceux obtenus avec le type N.

Dans la région (a) de la Figure 4.25, les lignes pointillées, servant de repère visuel, montrent la tendance d'augmentation de la résistance mécanique lorsque l'épaisseur de nickel passe de 0  $\mu\text{m}$  à 2,5  $\mu\text{m}$ . De façon similaire au type N (voir Figure 4.8), les couches de nickel de moins de 2,5  $\mu\text{m}$  ne permettent pas une protection complète contre la diffusion de l'étain, provenant de l'alliage de brasage, à l'intérieur du matériau thermoélectrique. Pour des épaisseurs supérieures, la couche de nickel offre une protection suffisante pour éviter la diffusion rapide du Sn dans le matériau thermoélectrique permettant l'obtention de résistance mécanique maximale dans la région (b).

En comparaison avec la Figure 4.8 où la résistance mécanique des pattes de type N chute à partir d'environ 4  $\mu\text{m}$ , la résistance mécanique maximale pour le type P est obtenue à une épaisseur de nickel s'approchant de 5  $\mu\text{m}$  (voir Figure 4.25). Le déplacement de la délimitation imaginaire entre les régions (b) et (c) vers les épaisseurs plus élevées indique que les contraintes induites par la couche de nickel sont inférieures lorsque plaquée sur le matériau de type P. En utilisant les valeurs mentionnées par Vasilevskiy [VAS 2005], la dilatation thermique est plus élevée pour le type P (avec un coefficient radial de  $18,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  comparativement aux  $16,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour le type N). Une solution de plaquage avec un pH plus faible permettrait d'augmenter la concentration de phosphore à l'intérieur de la couche de nickel [YOU 2001] et, par le fait même, de diminuer son coefficient de dilatation thermique (voir Figure 2.22). De cette façon, il serait possible d'obtenir un empilement de la couche de nickel sur le matériau thermoélectrique générant moins de contraintes résiduelles lors du refroidissement après l'étape de plaquage. Des couches de nickel plus épaisses pourraient donc être déposées sans générer un

état de contraintes analogue à celui de Rosko (voir section 0) tout en limitant la détérioration des propriétés thermoélectriques des modules exposés à des températures supérieures à 100°C tel que constaté par Semenyuk (voir Figure 2.20).

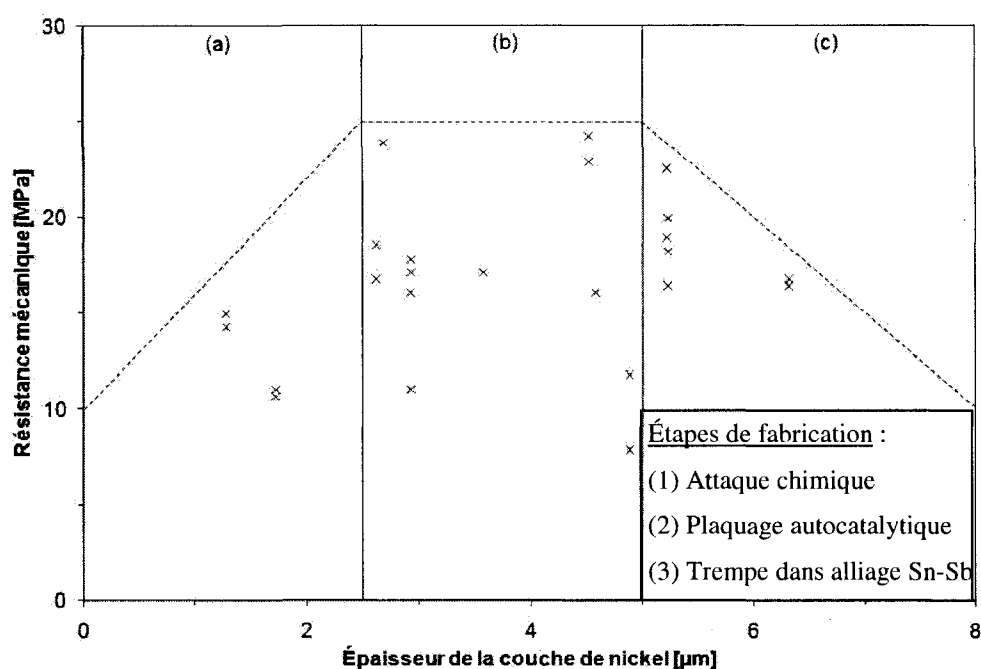


Figure 4.25: Résistance mécanique en traction pour des matériaux thermoélectriques de type P en fonction de l'épaisseur de la couche de nickel.

Le procédé de plaquage autocatalytique développé avec le matériau de type N s'adapte au matériau de type P. Vu le comportement similaire lors du plaquage, l'analyse et les conclusions tirées avec le type N s'appliquent également pour le type P. Le type P semble cependant profiter de sa dilatation thermique plus élevée en favorisant l'obtention de résistances mécaniques maximales pour des couches de nickel plus épaisses que pour le type N. Dans le cadre de futurs projets de recherche, le pH de la solution de plaquage devra être adapté afin d'obtenir des coefficients de dilatation thermique des couches de Ni-P comparable à chacun des deux types (N et P) de matériau thermoélectrique.

#### 4.6.3 Mouillage de la surface

Vu que l'alliage de brasage n'interagit pas directement avec le matériau thermoélectrique, le processus de mouillage sur la couche de nickel est le même avec le matériau thermoélectrique de type P qu'avec le type N. L'influence du type d'alliage de brasage, présenté à la section 4.4.1, n'est donc pas étudiée avec le type P. La différence entre les propriétés mécaniques des alliages de type N et P affecte cependant le comportement des rondelles face aux chocs thermiques. L'impact de la différence de la composition entre les matériaux de type N et P sur les phénomènes de diffusion est également étudié dans cette section.

Lors d'une trempe rapide sans préchauffage, les rondelles de matériaux de type P réagissent différemment. Elles se fissurent moins facilement que pour le type N, mais les contraintes induites par le choc thermique sont relâchées par une délamination plus importante de la couche de nickel en périphérie des rondelles. Pouvant être macroscopique ou microscopique, la délamination réduit la surface de contact entre la couche de nickel et le matériau thermoélectrique. Selon les résultats présentés à la Figure 4.26, les rondelles n'ayant pas été préchauffées jusqu'à une température minimale de 150°C avant la trempe dans l'alliage de brasage donnent des résistances mécaniques plus faibles. L'obtention de valeurs légèrement plus faibles pour un préchauffage à 300°C est due au nombre limité d'essais de traction effectués et à la déposition d'une couche de nickel dépassant légèrement les 5  $\mu\text{m}$ .

Pour des épaisseurs de nickel suffisantes pour former une barrière de diffusion efficace, la couche de nickel (numérotée (3) à la Figure 4.27a) réagit en formant, lors de la trempe, des intermétalliques avec (2) l'alliage de brasage Sn-Sb et (4) le matériau thermoélectrique. L'épaisseur de l'intermétallique Ni-Te formé à l'interface entre (3) la couche de nickel et (4) le matériau thermoélectrique est comparable à celle obtenue avec le type N (voir Figure 4.27b).

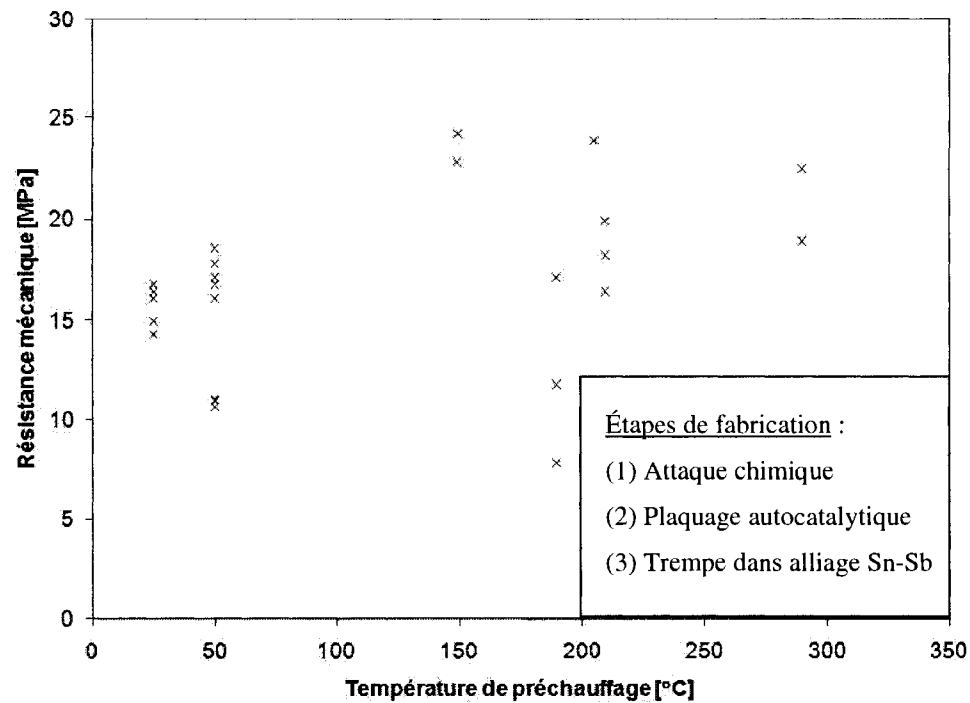


Figure 4.26: Résistances mécaniques mesurées lors d'essais de traction pour des échantillons de type P ayant été préchauffés à différentes températures.

Dû à la délamination de la couche de nickel, les propriétés mécaniques des pattes de type P sont réduites lors d'une trempe rapide sans préchauffage alors qu'avec le type N, la même trempe rapide cause la fissuration des rondelles en leur périphérie n'engendrant qu'une légère diminution des résistances mécaniques en traction. Lors de la trempe dans l'alliage de brasage, l'interdiffusion des éléments constituant les différentes couches donne des résultats semblables pour les types N et P.

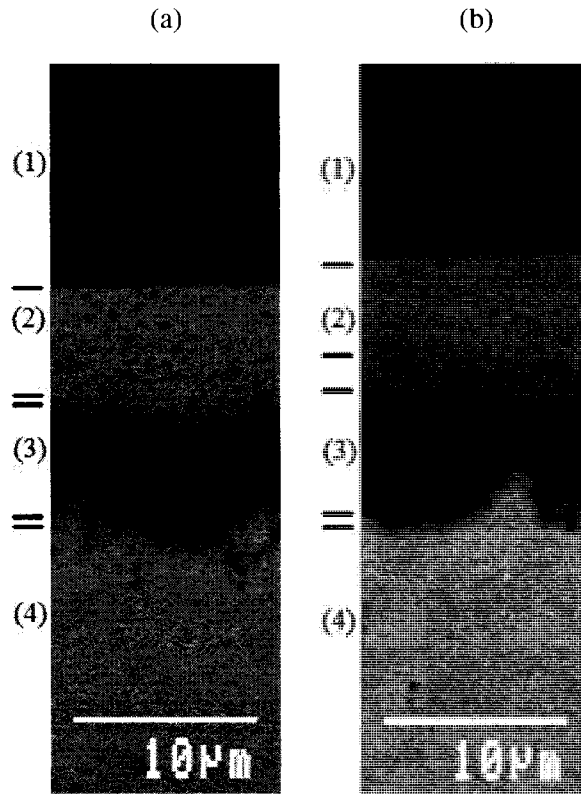


Figure 4.27: Image MEB (électrons rétrodiffusés) transversale après plaquage, préchauffage et trempe dans l'alliage Sn-Sb de matériaux thermoélectriques de type (a) P et (b) N.

#### 4.6.4 Propriétés électriques et thermoélectriques

La caractérisation électrique des échantillons de type P a été réalisée de la même façon que pour le type N. La résistance électrique a été mesurée pour des pattes de  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  de section ayant des longueurs de 0,6 mm, 1,6 mm, 5 mm et 10 mm. Tout comme pour le type N, l'imprécision sur la valeur obtenue pour la patte de 0,6 mm est la cause principale de l'incertitude sur la résistance électrique de contact.

Dans le cas des rondelles de type P, le procédé de fabrication utilisé inclut l'attaque chimique dans le bain de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  contrairement aux trois échantillons de différentes épaisseurs mesurées pour le type N. Avec cette étape, la résistance électrique de contact obtenue grâce à l'ordonné à l'origine de la Figure 4.28b donne une valeur de  $(6 \pm 5) \times 10^{-10} \Omega \cdot \text{m}^2$ . Cette valeur s'approche du

$5 \times 10^{-10} \Omega \cdot m^2$  approximé pour l'échantillon de type N de 5 mm de longueur ayant subi l'attaque dans le bain de  $H_2SO_4$ . Avec une résistance de contact aussi faible, la résistivité effective de la courbe théorique de la Figure 4.28a, considérant un  $\rho$  de  $12,1 \mu\Omega \cdot m$  obtenu grâce à la pente de la Figure 4.28b, est limitée à une augmentation de 10% pour un échantillon d'une longueur de 1 mm.

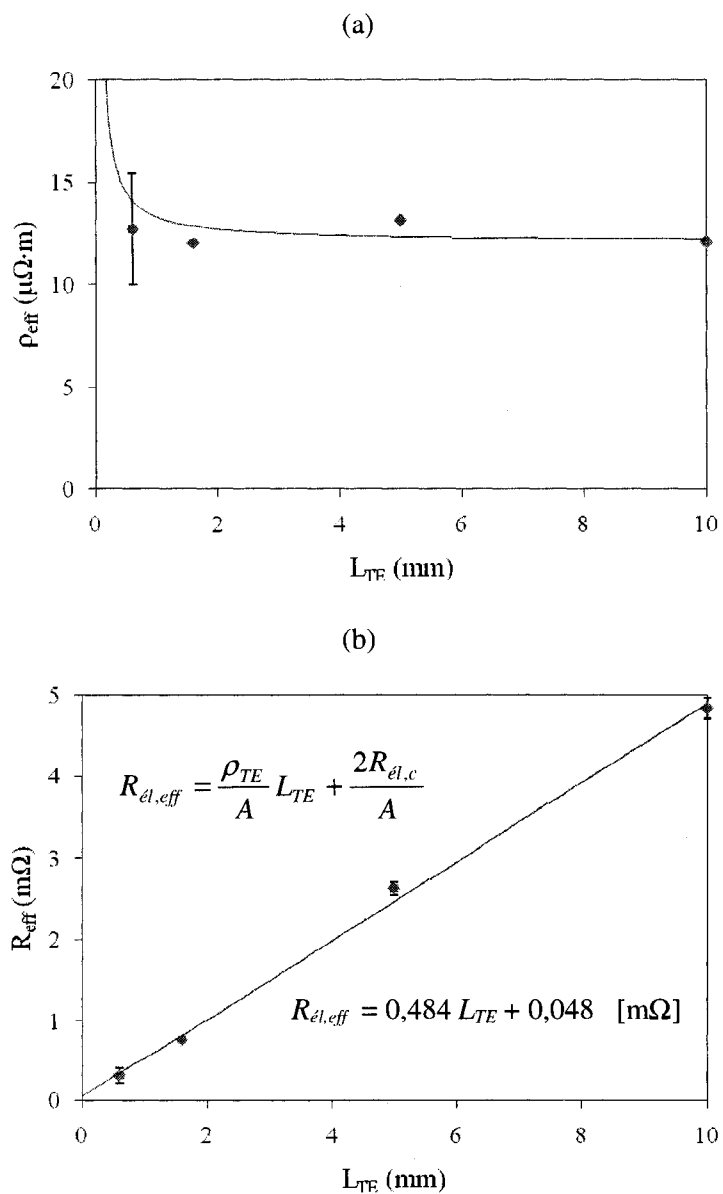


Figure 4.28: (a) Résistivité électrique effective et (b) résistance électrique effective en fonction de la longueur du matériau thermoélectrique de type P.

## CHAPITRE 5 CONCLUSION

Selon les résultats obtenus, le procédé présenté au chapitre 3 atteint les objectifs fixés. Les valeurs de résistances électriques de contact obtenues pour les types N et P s'approchent de  $5 \times 10^{-10} \Omega \cdot m^2$  permettant de limiter la réduction de la figure de mérite effective d'environ 10% pour les pattes de 1 mm de longueur. Les résistances mécaniques en traction obtenues avec le type N surpassent la majorité des valeurs rencontrées dans la littérature, tandis que pour le type P, les valeurs obtenues s'approchent de celles de Semenyuk [SEM 2007]. La rupture se retrouvant à l'intérieur du matériau thermoélectrique, les contacts ne limitent pas la résistance mécanique des pattes. De cette façon, il est possible de profiter pleinement des propriétés mécaniques avantageuses des matériaux thermoélectriques extrudés. Les modules fabriqués pourront donc supporter les contraintes mécaniques induites lors de son fonctionnement. Malgré que, dans le passé, certaines entreprises aient pu avoir de la difficulté à intégrer dans leur production le matériau fabriqué à l'École Polytechnique de Montréal, il sera possible à l'avenir de comprendre les limitations en jeu et de leur suggérer un procédé alternatif ayant fait ses preuves. Par exemple, les matériaux extrudés étant fragile face aux chocs thermiques, l'utilisation de l'étape de préchauffage développée permet d'éviter la fissuration des rondelles lors de la trempe dans l'alliage de brasage en fusion. Bien que chaque étape fût réalisée à petite échelle, le procédé développé lors de cette maîtrise a été pensé afin de faciliter son intégration pour une production industrielle. Les étapes d'attaque chimique, de plaquage et de mouillage peuvent être adaptées pour fabriquer une grande quantité d'échantillons à la fois.

Les résultats expérimentaux n'ont pas démontré une variation significative des résistances mécaniques des matériaux thermoélectriques provenant de différentes extrusions. Malgré qu'une étape de sablage puisse permettre de réduire l'épaisseur de la couche affectée mécaniquement, elle n'augmente pas la résistance mécanique des pattes. Elle n'est donc pas utile lors du procédé de fabrication des contacts d'autant plus qu'elle affecte le contrôle dimensionnel des pattes pouvant être coupées avec une grande précision à l'aide d'une scie automatique. Afin d'éliminer la couche affectée mécaniquement et ainsi augmenter l'adhérence des contacts, une étape d'attaque chimique constituée de sept bains a été élaborée. Grâce à cette étape, la rupture lors de l'essai de traction se produit entièrement à l'intérieur du matériau thermoélectrique lorsque l'épaisseur de la couche de nickel plaquée autocatalytiquement est optimale (soit environ 3  $\mu m$ ).

La surface des rondelles n'étant pas catalytique, l'activation du plaquage autocatalytique est réalisée à l'aide de portes-échantillons faits d'un fil de fer galvanisé. Les couches de nickel plaquées autocatalytiquement offrent une meilleure protection contre les phénomènes d'interdiffusion que celles plaquées électrolytiquement. La couche de composés intermétalliques Ni-Te, pouvant être formée de façon excessive lors du traitement thermique de la couche de nickel à 300°C, est la cause de la perte d'adhérence des contacts et de la rupture à l'interface entre la couche de nickel et du matériau thermoélectrique. La surface de nickel se mouille bien lors de la trempe dans les bains d'alliages de brasage 95%Sn-5%Sb et 63%Sn-37%Pb à 325°C. La couche d'intermétallique Ni-Sn est plus épaisse avec l'alliage Sn-Sb. En comparaison avec l'alliage Pb-Sn, cette interdiffusion peut réduire la durée de vie de modules fonctionnant à des températures pouvant aller jusqu'à 150°C, mais elle devrait être négligeable dans le cas de modules Peltier utilisés à la température ambiante. Les tests réalisés ne montrent qu'une faible réduction des résistances mécaniques des matériaux de type N lorsqu'ils subissent un choc thermique lors de la trempe dans l'alliage de brasage. Les rondelles ont cependant tendance à se fissurer en périphérie. Dans le cas du type P, la délamination de la couche de nickel a pour effet de réduire de façon plus importante la résistance mécanique des pattes. Selon ces résultats, un préchauffage dans de l'huile jusqu'à une température minimale de 225°C est nécessaire avant la trempe afin de ne pas perdre une quantité de matière due à la fissuration des rondelles ou à la délamination de la couche de nickel. Une couche d'alliage de brasage homogène et d'une épaisseur uniforme (entre 5  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$ ) est obtenue lorsque les rondelles sont trempées à une vitesse de 5 mm/s après l'étape de préchauffage et retirées à une vitesse de 10 mm/s. Dû à l'interdiffusion rapide à 325°C, les rondelles ne doivent pas être laissées plus de 15 s dans l'alliage de brasage. Les tests réalisés montrent également que le procédé développé peut s'adapter à différentes épaisseurs de rondelles de type N et P. La mesure des propriétés électriques et thermoélectriques par la méthode Harman d'échantillon de différentes épaisseurs a permis d'obtenir une image de la qualité des contacts. Les résistances de contact pour les types N ( $5 \times 10^{-10} \Omega \cdot \text{m}^2$ ) et P ( $6 \times 10^{-10} \Omega \cdot \text{m}^2$ ) s'approchent de celles obtenues par Ascheulov [ASC 2004] qui sont respectivement de  $5 \times 10^{-10} \Omega \cdot \text{m}^2$  et de  $3 \times 10^{-10} \Omega \cdot \text{m}^2$ .

Le contrôle de la stabilité des solutions, comme l'eau régale, utilisées lors du traitement chimique de surface permettrait d'attaquer plus d'échantillons avec la même solution. La réduction du taux d'attaque pourrait permettre de faciliter le contrôle de la réaction. Il faut



toutefois s'assurer d'éliminer complètement la couche affectée mécaniquement. Il est probable qu'il soit possible de diminuer encore davantage la résistance électrique de contact en élaborant une procédure d'attaque permettant la dilution des solutions sans exposer les rondelles à l'air. L'utilisation de techniques d'analyse de surface, tel que la spectrométrie photoélectronique par rayon-X (XPS), la spectrométrie Auger ou la diffraction rayon-X (XRD) à angle rasant, pourraient permettre la vérification d'une présence d'oxyde ou l'identification des composés formés en surface après l'attaque chimique. Vu que l'étape de déposition de la barrière de diffusion n'était qu'une partie du projet de recherche, il reste encore l'effet de plusieurs paramètres à étudier comme le pH de la solution et la concentration de nickel en solution. Les techniques d'analyse de surface mentionnées précédemment (XPS, Auger et XRD à angle rasant) pourraient également être utilisées pour analyser les composés intermétalliques se formant lors de l'exposition à haute température afin de mieux comprendre leurs effets sur les propriétés électriques et mécaniques. Bien que les résultats obtenus montrent que la couche de nickel est viable comme barrière de diffusion lors du procédé de fabrication, il serait intéressant de trouver une alternative comme barrière de diffusion afin que celle-ci puissent supporter des températures pouvant dépasser les 150°C. Par exemple, les recherches menées par Magagnin et al. [MAG 2005] montrent qu'une barrière de diffusion de Co-P déposée de façon autocatalytique est efficace face aux alliages de brasage sans plomb même lorsque soumis à un traitement thermique de 15 minutes à 150°C. Pour l'étape de mouillage par trempe, le développement d'un montage permettant de contrôler la vitesse de préchauffage pourrait mener à la réduction de la formation d'intermétallique à l'interface entre la couche de nickel et le matériau thermoélectrique tout en ne provoquant aucune fissuration. Comme autre alternative, le développement de la technique de plaquage électrolytique d'alliage de brasage pourrait être bénéfique vu que les échantillons ne seraient pas exposés à des températures élevées et que le recouvrement uniforme obtenu pourrait faciliter les étapes subséquentes de fabrication de modules. Suite à ces résultats, d'autres projets de recherche pourront maintenant s'attaquer aux étapes de fabrication de modules thermoélectriques ainsi que leur évolution lors de leur utilisation à différentes températures.

---

## RÉFÉRENCES

- [AOK 1987] AOKI, H., HIURA, T. (1987). Resistance characteristics of low ohm film resistors by electroless Ni-W-P plating. Transactions of the Institute of Electronics, Information and Communication Engineers C, 70(7), 1064-1069.
- [ASC 2004] ASCHEULOV, A.A., ROMANYUK, I.S. (2004). Some peculiarities of manufacturing enhanced reliability thermoelectric modules based on Bi-Te-Se-Sb crystals. Journal of thermoelectricity, 3, 68-76.
- [ASM 1] ASM (1993). Volume 1: Properties and selection: irons, steels, and high-performance alloys. ASM Handbook, 1033 p.
- [ASM 2] ASM (1992). Volume 2: Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials. ASM Handbook, 1264 p.
- [ASM 3] ASM (1992). Volume 3: Alloy phase diagrams. ASM Handbook, 1126 p.
- [ASM 5] ASM (1994). Volume 5: Surface engineering. ASM Handbook, 715 p.
- [BAN 1999] BANDO, H., KOIZUMI, K., DAIKOHARA, K., OIKAWA, Y., KULBACHINSKII, V.A., OZAKI, H. (1999). XPS study of oxidation process on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> surface. 18th International Conference on Thermoelectrics, 359-362.
- [BAN 2000] BANDO, H., KOIZUMI, K., OIKAWA, Y., DAIKOHARA, K., KULBACHINSKII, V.A., OZAKI, H. (2000). The time-dependent process of oxidation of the surface of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> studied by x-ray photoelectron spectroscopy. Journal of Physics Condensed Matter, 12(26), 5607-5616.
- [BAU 1997] BAUM, T., SCHIFFRIN, D.J. (1997). AFM study of surface finish improvement by ultrasound in the anisotropic etching of Si(100) in KOH for micromachining applications. Journal of Micromechanical and Microengineering, 7(4), 338-342.

- 
- [BEL 2001] BÉLANGER, F. (2001). Étude d'alliages thermoélectriques Bi-Te-Se élaborés par métallurgie des poudres. M.Sc.A., École Polytechnique de Montréal (Canada), 173 p.
- [BER 2003] BERNIER, F. (2003). Caractérisation des alliages thermoélectriques et simulation numérique de l'extrusion à chaud. M.Sc.A., École Polytechnique de Montréal (Canada), 111 p.
- [CAR 1960] CARLSON, R.O. (1960). Anisotropic diffusion of copper into bismuth telluride. *Journal of the Physics and Chemistry of Solids*, 13(1-2), 65-70.
- [CHA 2005] CHANG, K.L., LEE, C.K., HSU, J.W., HSIEH, H.F., SHIH, H.C. (2005). The etching behavior of n-GaP in aqua regia solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35(1), 77-84.
- [DAS 2004] DA SILVA, L.W., KAVIANY, M. (2004). Micro-thermoelectric cooler: interfacial effects on thermal and electrical transport. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47(10-11), 2417-2435.
- [DOW 1993] DOWLING, N.E. (1993). *Mechanical behaviour of materials: Engineering methods for deformation, fracture, and fatigue*. Prentice Hall (New Jersey), 773 p.
- [FAU 1966] FAUST, J.W. (1966). The etching of  $\text{Bi}_{(2-y)}\text{Sb}_y\text{Te}_x\text{Se}_{(3-x)}$ . *Praktische Metallographie*, 3(9), 381-386.
- [FEL 1979] FELDSTEIN, N., THOMANN, T.G. (1979). Contact angle measurements of solder onto nickel deposits. *Plating and Surface Finishing*, 66(1), 50-52.
- [FRE 2005] FRÉCHETTE, P. (2005). Étude des phénomènes de transport dans les alliages thermoélectriques  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$  élaborés par métallurgie des poudres. M.Sc.A., École Polytechnique de Montréal (Canada), 144 p.
- [GAW 1973] GAWRILOV, G., OVTSCHAROVA, E. (1973). The chemical deposition of dispersion coatings with Ni-P and Ni-B matrix. *Galvanotechnik*, 64(1), 23-28.

- 
- [GOL 1992] GOLDSTEIN, J.I., NEWBURY, D.E., ECHLIN, P., JOY, D.C., ROMIG, A.D., LYMAN, C.E., FIORI, C., LIFSHIN, E. (1992). Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Plenum Press (New York and London), 820 p.
- [GUT 1959] GUTZEIT, G. (1959). Outline of chemistry involved in process of catalytic nickel deposition from aqueous solution. *Plating*, 47(1), 63-70.
- [HAN 1960] HANEMAN, D. (1960). Adsorption and bonding properties of cleavage surfaces of bismuth telluride. *Physical Review*, 119(2), 567-569.
- [HAR 1958] HARMAN, T.C. (1958). Special techniques for measurements of thermoelectric properties. *Journal of Applied Physics*, 29(9), 1373-1374.
- [HAS 1996] HASEZAKI, K., YAMADA, A., TSUKUDA, H., ARAOKA, M. (1996). Thermoelectric properties of Bi-Te module prepared by mechanical alloying. *Materials Transactions, JIM*, 37(5), 1224-7.
- [HAS 1997] HASEZAKI, K., TSUKUDA, H., YAMADA, A., NAKAJIMA, S. (1997). Response to long-time exposure at high temperature of thermoelectric modules of Bi-Te prepared by mechanical alloying. *Materials Transactions, JIM*, 38(11), 1022-1026.
- [HON 2003] HONG, S.J., LEE, S.H., CHUN, B.S. (2003). Thermoelectric properties of newly fabricated n-type 95%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-5%Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> alloys by gas atomizing and extrusion process. *Materials Science & Engineering B*, B98(3), 232-238.
- [ILZ 1980] ILZYCER, D., SHER, A., SHILOH, M. (1980). Electrical contacts to thermoelectric bismuth telluride based alloys. 3rd International Conference on Thermoelectric Energy Conversion, 200-202.
- [ILZ 1983] ILZYCER, D., SHER, A., SHILOH, M. (1983). Measurements of thermoelectric properties of a thermoelectric cooler. *Energy Conversion and Management*, 23(4), 241-244.

- 
- [IOF 1957] IOFFE, A.F. (1957). Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling. Infosearch, London, 184 p.
- [KAC 1998] KACSICH, T., KOLAWA, E., FLEURIAL, J.P., CAILLAT, T., NICOLET, M.A. (1998). Films of Ni-7 at% V, Pd, Pt and Ta-Si-N as diffusion barriers for copper on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31(19), 2406-2411.
- [KAN 2005] KANG, S.C., KIM, C., MUNCY, J., SCHMIDT, M., LEE, S., BALDWIN, D. (2005) Wetting dynamics of eutectic and lead-free solders with various reflow conditions and surface finish metallizations. 55th Electronic Components and Technology Conference, 1, 832-842.
- [KHO 1997] KHOPERIA, T.N., TABATADZE, T.J., ZEDGENIDZE, T.I. (1997). Formation of microcircuits in microelectronics by electroless deposition. *Electrochimica Acta*, 42(20-22), 3049-3055.
- [KIL 1996] KILLANDER, A., BASS, J.C. (1996). Stove-top generator for cold areas. 15th International Conference on Thermoelectrics, 390-393.
- [KOS 2005] KOSSOY, A., GREENBERG, M., GARTSMAN, K., LUDOMIRSKY, I. (2005). Chemical reduction and wet etching of CeO<sub>2</sub> thin films. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(2), C65-C66.
- [LEE 1994] LEE, C.Y., LIN, K.L. (1994). The interaction kinetics and compound formation between electroless Ni-P and solder. *Thin Solid Film*, 249, 201-206.
- [LI 2005] LI, D., LIU, C., CONWAY, P.P. (2005). Solderability of electroless deposited Ni-P coatings with Sn-3.8Ag-0.7Cu and Sn-3.5Ag lead-free solder alloys. *Circuit World*, 31(3), 32-39.
- [MAG 2005] MAGAGNIN, L., SIRTORI, V., SEREGNI, S., ORIGO, A., CAVALLOTTI, P.L. (2004). Electroless Co-P for diffusion barrier in Pb-free soldering. *Electrochimica Acta*, 50, 4621-4625.

- 
- [MAR 1995] MARLOW, R., BURKE, E. (1995). Module design and fabrication. Handbook of Thermoelectrics, CRC (New York), chap.46, 1-11.
- [MCD 1990] McDONALD, I. (1990). Catalytic methods. Electroless Plating – Fundamentals and Applications, 538 p.
- [MIN] Minitron electronic. Dicing blades for 2"-spindles.  
<http://www.minitron.com/english/dicblae.pdf>, 11 p.
- [MIN 2000] MIN, G., ROWE, D.M. (2000). Improved model for calculating the coefficient of performance of a Peltier module. Energy Conversion and Management, 41(2), 163-171.
- [NEU 1989] NEUHAUS, P., HERZIG, C. (1989). Systematic investigation of grain boundary self and impurity diffusion in nickel with regard to segregation effects. Zeitschrift fur Metallkunde, 80(4), 220-226.
- [NOL 2001] NOLAS, G.S., SHARP, J., GOLDSMID, H.J. (2001). Thermoelectrics: Basic principles and new materials developments. Springer (Berlin), 292 pp.
- [OME 1998] OMER, S.A., INFELD, D.G. (1998). Design optimization of thermoelectric devices for solar power generation. Solar Energy Materials and Solar Cells, 53(1-2), 67-82.
- [ORA 2001] ORAIN, S., SCUDELLER, Y., GARCIA, S., BROUSSE, T. (2001). Use of genetic algorithms for the simultaneous estimation of thin films thermal conductivity and contact resistances. International Journal of Heat and Mass Transfer, 44(20), 3973-3984.
- [OSV 2001A] OSVENSKII, V.B., KARATAEV, V.V., MAL'KOVA, N.V., BUBLIK, V.T., GOSTEV, Y.V., SAGALOVA, T.B. (2001). Diffractometric study of structural mechanisms of loss of adhesion of diffusion barrier nickel coating on Bi-Te-Se thermoelectric materials. Poverkhnost, 3, 95-98.

- 
- [OSV 2001B] OSVENSKII, V.B., KARATAEV, V.V., MAL'KOVA, N.V., UFIMTSEV, V.B., BUBLIK, V.T., GOSTEV, Y.V., SAGALOVA, T.B., TABACHKOVA, N.Y. (2001). Structure of Ni-P antidiffusion coating on Bi-Te-Se and Bi-Te-Sb thermoelectric materials and the adhesion disturbance mechanism. *Poverkhnost*, 10, 36-39.
- [OSV 2002] OSVENSKII, V.B., KARATAEV, V.V., MAL'KOVA, N.V., BUBLIK, V.T., GOSTEV, Y.V., SAGALOVA, T.B., TABACHKOVA, N.Y. (2002). Study of the structural mechanisms of adhesion failure in antidiffusion nickel coating on thermoelectric Bi-Te-Sb materials. *Materialy Elektronnoi Tekhniki*, 2, 70-73.
- [PAR 2002] PARK, K., SEO, J.H., CHO, D.C., CHOI, B.H., LEE, C.H. (2002). Thermoelectric properties of p-type Te doped Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> fabricated by powder extrusion. *Materials Science & Engineering B*, B88(1), 103-106.
- [PAR 2003] PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL. (2003). Directive 2002/95/CE du Parlement européen et du Conseil du 27 janvier 2003 relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques. *Journal officiel de l'Union européenne*, L 37, 19-23.
- [PEL 2007] PELLETIER, R., TURENNE, S., MOREAU, A., VASILEVSKIY, D., MASUT, R.A. (2007). Evolution of mechanical stresses in extruded (Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>(Te<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub>)<sub>3</sub> thermoelectric alloys subjected to thermal shocks present in module fabrication processes. 26th International Conference on Thermoelectrics, en impression.
- [RAN 1999] RANPURA, H.M., BUTLER, D.H., CHANG, L.-H., TRACY, C.J., BEAUDOIN, S.P. (1999). Aqueous cleaning of sidewall redepositions formed by reactive ion etching of platinum. *Journal of the Electrochemical Society*, 146(8), 3114-3118.
- [RED 1995] REDSTALL, R.M., STUDD, R. (1995). Reliability of Peltier coolers in fiber-optic laser packages. *Handbook of thermoelectric*, CRC (New York), 641-645.

- 
- [RIT 1996] RITZER, T.M., NAGY, M.J., BUIST, R.J. (1996). Evaluation of thermal junction quality in thermoelectric assemblies using transient analysis technology. 15th International Conference on Thermoelectrics, 293-297.
- [RIT 1997] RITZER, T.M., LAU, P.G., BOGARD, A.D. (1997). A critical evaluation of today's thermoelectric modules. 16th International Conference on Thermoelectrics, 619-623.
- [RIZ 2005] RIZVI, M.J., CHAN, Y.C., BAILEY, C., LU, H., ISLAM, M.N., WU, B.Y. (2005). Wetting and reaction of Sn-2.8Ag-0.5Cu-1.0Bi solder with Cu and Ni substrates. *Journal of Electronic Materials*, 34(8), 1115-1122.
- [ROS 1995] ROSKO, R.J. (1995). The use of fracture mechanics analysis in the design and development of thermoelectric cells. *Fracture Mechanics: 25th volume*, American Society for Testing and Materials (Philadelphia), 646-659.
- [SAM 1967] SAMUELS, L.E. (1967). *Metallographic polishing by mechanical methods*. Sir Isaac Pitman & Sons Ltd (Melbourne & London), 194 p.
- [SAM 2001] SAMI, A. (2001). Étude des phénomènes de transport et de performance thermoélectrique dans les alliages à base de Bi-Te-Se élaborés par extrusion. M.Sc.A., École Polytechnique de Montréal (Canada), 128 p.
- [SAN 2005] SANDERSON, T. (2005). Measuring the elastic moduli of electroless nickel-phosphorus deposits. *Plating and Surface Finishing*, 92(6), 39-43.
- [SCH 1994] SCHERRER, H., SCHERRER, S. (1994). Bismuth telluride, antimony telluride, and their solid solutions. *Handbook of thermoelectrics*, CRC (New York), chap.19, 211-237.
- [SEM 2007] SEMENYUK, V., ANTONENKO, O. (2007). Diffusion protection of thermoelectric cooler junctions as a means of increasing its reliability. 5th European Conference on Thermoelectrics, 90-93.



- 
- [SEO 1997] SEO, J.H., JU, M.C., PARK, K., KIM, J.H., LEE, C.H. (1997). Optimization of hot-pressed n-type  $\text{SbI}_3$ -doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  compounds. 16th International Conference on Thermoelectrics, 114-117.
- [SEO 1998] SEO, J., PARK, K., LEE, D., LEE, C. (1998). Microstructure and thermoelectric properties of p-type  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  compounds fabricated by hot pressing and hot extrusion. *Scripta Materialia*, 38(3), 477-84.
- [SEO 1999] SEO, J. (1999). Ph.D. Thesis. Inha University, Korea.
- [SEO 2000] SEO, J., CHO, D., PARK, K., LEE, C. (2000). Fabrication and thermoelectric properties of p-type  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  compounds by ingot extrusion. *Materials Research Bulletin*, 35(13), 2157-2163.
- [SHI 1997] SHIN, H.S., HA, H.P., HYUN, D.B., SHIM, J.D., LEE, D.H. (1997). Thermoelectric properties of 25% $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -75% $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  solid solution prepared by hot-pressing method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58(4), 671-678.
- [SIM 2001] SIMARD, J.M., VASILEVSKIY, D., BELANGER, F., L'ECUYER, J., TURENNE, S. (2001). Production of thermoelectric materials by mechanical alloying - Extrusion process. 20th International Conference on Thermoelectrics, 132-135.
- [SIM 2003] SIMARD, J.M., VASILEVSKIY, D., TURENNE, S. (2003). Influence of composition and texture on the thermoelectric and mechanical properties of extruded  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$  alloys. 22nd International Conference on Thermoelectrics, 13-18.
- [SOH 2004A] SOHN, Y.C., YU, J., KANG, S.K., SHIH, D.Y., LEE, T.Y. (2004). Spalling behaviors of intermetallic compounds during the wetting reaction of Sn(3.5Ag) on electroless Ni-P metallization. 2004 International IEEE Conference on Asian Green Electronics (AGEC), 177-81.

- 
- [SOH 2004B] SOHN, Y.C., YU, J., KANG, S.K., SHIH, D.Y., CHOI, W.K. (2004). Effects of phosphorus content on the reaction of electroless Ni-P with Sn and crystallization of Ni-P. *Journal of Electronic Materials*, 33(7), 790-795.
- [SUN 2000] SUNGTAEK JU, Y., GHOSHAL, U. (2000). Study of interface effects in thermoelectric microrefrigerators. *Journal of Applied Physics*, 88(7), 4135-4139.
- [TEW 2001] TEWARI, K.C., GANDOTRA, V.K, PADMAVATI, M.V.G., SINGH, A., VEDESHWAR, A.G. (2001). Electropolishing of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  based alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 72(1), 72-76.
- [VAN 1984] VANDER VOORT, G.F. (1984). *Metallography: Principles and practice*. McGraw-Hill (New York), 752 p.
- [VAS 2002A] VASILEVSKIY, D., SIMARD, J.M., BELANGER, F., BERNIER, F., TURENNE, S., L'ECUYER, J. (2002). Texture formation in extruded rods of  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  thermoelectric alloys. 21st International Conference on Thermoelectronics, 24-27.
- [VAS 2002B] VASILEVSKIY, D., SAMI, A., SIMARD, J.M., MASUT, R. (2002) Influence of Se on the electron mobility in extruded  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  ( $x \leq 0.125$ ) thermoelectric alloys. *Journal of Applied Physics*, 92(5), 2610-2613.
- [VAS 2005] VASILEVSKIY, D., SEMENYUK, V., TURENNE, S. (2005). Properties of cooling modules produced from  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  hot extruded alloys. 3rd European Conference on Thermoelectrics, 92-95.
- [VAS 2006] VASILEVSKIY, D., ROY, F., RENAUD, E., MASUT, R.A., TURENNE, S. (2006). Mechanical properties of the interface between nickel contact and extruded  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$  thermoelectric materials. 25th Conference on Thermoelectrics, 666-669.
- [VAS 2007A] VASILEVSKIY, D., TURENNE, S., MASUT, R.A. (2007). Application of mechanical spectroscopy of high performance  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$  extruded

thermoelectric alloys. 26th International Conference on Thermoelectrics, en impression.

- [VAS 2007B] VASILEVSKIY, D., KUKHAR, N., TURENNE, S., MASUT, R.A. (2007). Hot extruded  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  alloys for advanced thermoelectric modules. 5th European Conference on Thermoelectrics, 64-67.
- [WAD 1990] WADA, H., TAKAHASHI, K., NISHIZAKA, T. (1990) Electroless nickel plating to Bi-Te Sintered alloy and its properties. Journal of materials science letters, 9, 810-812.
- [WAN 2001] WANG, L., YU, X. (2001). Study on surface processing technique for thermoelectric material slices. 20th International Conference on Thermoelectrics, 483-486.
- [WEI 1991] WEIL, R., PARKER, K. (1991). The properties of electroless nickel. Electroless Plating: Fundamentals and Applications, American Electroplaters and Surface Finishers Society, 111-137.
- [YAS 1997] YASHIMA, I., SATO, T., TOCHIO, Y. (1997). Thermoelectric and mechanical properties of Bi-Te materials prepared by hot press method. Journal of the Ceramic Society of Japan, 105(2), 164-168.
- [YOU 2001] YOUNG, B.L., DUH, J.Q., CHIOU, B.S. (2001). Wettability of electroless Ni in the under bump metallurgy with lead free solder. Journal of Electronic Materials, 30(5), 543-553.
- [ZAK 1971] ZAKRAYSEK, L. (1971). Effect of temperature and stress on tin-rich solder alloys. Welding Journal, 50(12), 522s-527s.